

**КОМЛЕВ АЛЕКСАНДР СЕРГЕЕВИЧ**

**РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОЕ СПЕКАНИЕ В ПУЧКЕ БЫСТРЫХ  
ЭЛЕКТРОНОВ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФЕРРОШПИНЕЛЕЙ**

*Специальность 05.27.06 – Технология и оборудование для производства полупроводников,  
материалов и приборов электронной техники*

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Москва – 2018

Работа выполнена в ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» на кафедре Технологии Материалов Электроники

Научный руководитель:	заведующий кафедрой ТМЭ НИТУ «МИСиС», доктор физико-математических наук, профессор, член-корр. Академии Инженерных Наук <b>Костишин Владимир Григорьевич</b>
Научный консультант:	профессор кафедры ТМЭ НИТУ «МИСиС», доктор геолого-минералогических наук <b>Коровушкин Владимир Васильевич</b>
Официальные оппоненты:	доктор технических наук, ведущий научный сотрудник проблемной научно-исследовательской лаборатории электроники, диэлектриков и полупроводников Национального исследовательского Томского политехнического университета <b>Гынгазов Сергей Анатольевич</b>  кандидат технических наук, преподаватель ГАПОУ Пензенской области "Кузнецкий колледж электронных технологий" <b>Меньшова Светлана Борисовна</b>

**Ведущая организация:** АО «НПП «Исток им. Шокина» (г. Фрязино Московской области)

Защита диссертации состоится «27» июня 2018 г. в 14 ч. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.132.06 в Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Крымский вал, д. 3, ауд. 212.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС». Автореферат размещен на сайте: [www.misis.ru](http://www.misis.ru)

Отзывы на автореферат и диссертацию отправлять по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, НИТУ «МИСиС», подразделение 219

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 212.132.06, доктор физико-математических наук, профессор

Ковалев Алексей Николаевич

## Общая характеристика работы

**Актуальность темы исследования.** Среди материалов, получаемых по керамической технологии, широко распространены изделия из поликристаллических ферритов, представляющих собой соединения оксида железа с оксидами других металлов. Обладая уникальным сочетанием магнитных, электрических и эксплуатационных свойств, они относятся к классу электронных компонентов, что обеспечивает их широкое применение в определяющих технический прогресс областях науки и техники.

На сегодняшний день магнитомягкие ферриты находят широкое применение в радиоэлектронике и приборостроении в качестве сердечников трансформаторов для работы в сильных полях, а также, как радиопоглощающие материалы в области нескольких гигагерц. Промышленное получение настоящих ферритов осуществляется с использованием метода керамической технологии. Из ферритового порошка, синтезированного из смеси исходных ферритообразующих компонентов и гранулированного со связкой, прессуют изделия нужной формы, которые подвергают затем спеканию в печах при температурах от 900 до 1500°С на воздухе или в специальной газовой атмосфере. Основной недостаток такого метода получения ферритов – высокая энергоемкость и длительность. Эффективной технологией получения ферритовой керамики может стать технология радиационно-термического спекания (РТС).

При прохождении ускоренных электронов через вещество большая часть энергии излучения пучка преобразуется в тепловую энергию, что приводит к повышению температуры облучаемого объекта. Скорость разогрева и температура объекта определяются мощностью пучка ускоренных электронов и частотой следования импульсов электронного пучка.

В случае термического нагрева, когда нагревание объекта осуществляется посредством передачи тепла от нагреваемой поверхности в объем объекта, максимальная температура объекта наблюдается на поверхности. При радиационно-термическом разогреве происходит объемный разогрев объекта.

Преимущества радиационно-термического метода (одновременного воздействия радиации и температуры) заключаются в быстроте и низкой инерционности разогрева материалов, отсутствии контакта нагреваемого тела и нагревателя, однородности нагрева материала по всему объему. Имеющиеся на сегодняшний день типы ускорителей электронов с  $E = 5\text{--}13$  МэВ позволяют нагревать твердые тела до температуры их плавления.

Способ нагрева прессовки электронным пучком позволяет получать оксидные керамические материалы с однородным фазовым составом и малыми упругими напряжениями, что обеспечивает повышение их эксплуатационных характеристик и весьма актуально в производстве ферритов.

## **Степень проработанности темы**

Радиационно-термический метод спекания продемонстрировал свои уникальные возможности при синтезе и спекании некоторых сложнооксидных соединений, портландцементных клинкеров, а также при вскрытии и обогащении минерального сырья. В области радиационно-термического синтеза литиевых ферритов системные исследования выполнены в работах ученых Томского политехнического университета, в области РТС гексагональных ферритов  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{BaFe}_{12-x}(\text{Al}, \text{Ni}, \text{Ti}, \text{Mn})_x\text{O}_{19}$  – в работах кафедры Технологии Материалов Электроники НИТУ «МИСиС» под руководством проф. Костишина В.Г.

Детальные исследования радиационно-термической активации диффузии представлены в научных публикациях томских ученых. Несомненно, мировое первенство в изучении РТС ферритов принадлежит томской научной школе (Суржиков А.П., Гынгазов С.А., Притулов А.М., Анненков Ю.М. и др.). Следует отметить, что как на начало настоящей работы (2013 г.), так и на сегодняшний день нами не обнаружено работ (за исключением наших) по изучению влияния РТС на свойства марганец-цинковых, магний-цинковых и никель-цинковых феррошпинелей промышленных марок или близких по химическому составу к промышленным.

**Объект исследования** – марганец-цинковые (Mn-Zn), магний-цинковые (Mg-Zn) и никель-цинковые ферриты (Ni-Zn).

**Предмет исследования** – процессы формирования фазового состава и функциональных свойств магнитомягкой ферритовой керамики при радиационно-термическом спекании пучком ускоренных электронов.

## **Цель работы**

Исходя из проведенного анализа литературных источников, цель диссертационной работы состояла в разработке основ технологии радиационно-термического спекания магнитомягкой ферритовой керамики со структурой шпинели пучком ускоренных электронов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- выбор базовых составов и легирующих добавок, приготовление реакционных смесей и образцов;
- получение ферритовой керамики, основанной на радиационно-термическом способе нагрева с помощью высокоэнергетических электронных пучков при синтезе и спекании ферритовых материалов;
- изучение изменения структуры и свойств образцов магнитомягкой ферритовой керамики, подвергнутой облучению электронов высокой энергии;
- исследование магнитных свойств поликристаллических ферритов-шпинелей, полученных радиационно-термическим способом.

## **Научная новизна работы**

1. Методом радиационно-термического спекания в пучке быстрых электронов впервые получена магнитомягкая ферритовая керамика трех составов: Mn-Zn марки 2000НМ, Ni-Zn марки 2000НН, Mg-Zn марки 600НН.

2. Впервые проведены комплексные исследования и изучены закономерности изменения структуры, фазового состава, физических свойств и эксплуатационных параметров ферритовой керамики 2000НМ, 2000НН и 600НН от условий радиационно-термического спекания (температура, время, газовая среда).

3. Впервые в технологии радиационно-термического спекания предложены и успешно использованы предварительно механоактивированные легкоплавкие легирующие добавки.

4. Впервые для улучшения процесса радиационно-термического спекания предложена и успешно использована легирующая добавка в виде наноразмерного порошка карбонильного железа с размером наночастиц 320 – 450 нм.

## **Практическая значимость работы**

Полученные в работе результаты имеют важное практическое значение для СВЧ-электроники, технологии и материаловедения ферритов, магнитной электроники. Конкретно практическая значимость заключается в следующем:

1) Разработаны основы технологии радиационно-термического спекания в пучке ускоренных электронов магнитомягкой ферритовой керамики трех промышленных составов со структурой шпинели.

2) Разработаны энергоэффективные способы получения методом радиационно-термического спекания радиопоглощающих магний-цинковых ферритов (патент РФ № 2536151; патент РФ №2537344).

3) Разработан эффективный способ получения методом РТС ферритовых изделий, позволяющий за счет использования в качестве легирующей добавки наноразмерного порошка карбонильного железа с размером частиц 320 – 450 нм уменьшать время спекания и повысить качество изделий (патент РФ №2548345).

4) Разработан эффективный способ получения методом РТС ферритовых изделий, позволяющий за счет использования в качестве легирующей добавки предварительно механоактивированной легкоплавкой добавки  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  уменьшить время спекания и улучшить электромагнитные характеристики изделий (патент РФ №2536022).

## **Основные положения, выносимые на защиту**

– результаты комплексного исследования структуры и свойств магнитомягкой Mn-Zn, Ni-Zn, Mg-Zn ферритовой керамики с помощью методов рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, мёссбауэровской спектроскопии;

– основы технологии радиационно-термического спекания магнитомягкой ферритовой керамики пучком ускоренных электронов;

- механизм интенсификации радиационно-термического спекания магнитомягкой ферритовой керамики при введении в шихту механоактивированной легкоплавкой добавки  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ;
- механизм активации радиационно-термического спекания магнитомягкой ферритовой керамики при введении в шихту наноразмерных частиц карбонильного железа;
- механизмы формирования радиопоглощающего феррита при различных режимах радиационно-термического спекания.

**Личный вклад автора.** Комлев А.С. принимал участие в постановке задач и выборе объектов исследования. При его активном участии разработана, изготовлена и используется на кафедре ТМЭ ячейка для радиационно-термического спекания. Диссертант принимал активное участие в разработке режимов технологии радиационно-термического спекания и участвовал лично в технологических процессах РТС в НИИЯФ МГУ и ИЯФ им. Будкера СО РАН, в получении результатов измерений, их обработке, а также представлении научных публикаций в печать. Отдельные результаты работы получены и опубликованы в печати в соавторстве с сотрудниками НИТУ «МИСиС», ИЯФ им. Будкера СО РАН, НИИЯФ МГУ.

**Апробация работы.** Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: 69-е Дни науки студентов МИСиС, Москва, НИТУ «МИСиС», 20-21 марта 2014 г.; шестая международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов», посвященная 90 – летию со дня рождения профессора Ю.А. Скакова, Москва, НИТУ «МИСиС», 26-28 мая 2015 г.; 2-я Международная научно-практическая конференция «Физика и технология наноматериалов и структур», Курск, Юго-Западный государственный университет, 24-26 ноября 2015 г.; XII Международная научная конференция «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», Усть-Каменогорск, 20-22 мая 2015 г.; Научно-техническая конференция АО «НПП «Исток» им. Шокина» «СВЧ-ЭЛЕКТРОНИКА – 2016», г. Фрязино, 18-19 мая 2016 г.

Результаты работы использовались при выполнении Государственного контракта № 14.513.11.0054 от 20 марта 2013 г. «Разработка научно-технических основ высокоэффективной радиационно-термической технологии получения магнитомягкой ферритовой керамики для радиоэлектроники, приборостроения и радиопоглощающих покрытий» в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы».

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 26 научных работ, в том числе 8 статей в журналах, рекомендованных ВАК по специальности, 3 статьи в журналах,

входящих в базы РИНЦ и WOS, 2 статьи в журналах, входящих в базы РИНЦ и SCOPUS, 6 статей в журналах, входящих в базы РИНЦ, 3 статьи в сборниках материалов и докладов международных конференций. По теме диссертации получено 4 патента.

**Структура и объем работы.** Диссертация содержит список сокращений, введение, 5 глав, общие выводы, список публикаций по теме диссертации, список используемой литературы. Работа изложена на 131 страницах машинописного текста, содержит 52 таблицы, 46 рисунков. Список используемой литературы включает 133 наименования.

### **Основное содержание работы**

**Во введении** обоснована актуальность проведенных исследований, сформулированы основная цель и конкретные задачи, отмечены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, а также основные положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** представляет аналитический обзор литературы, непосредственно связанный с тематикой диссертации. В литературном обзоре представлена общая характеристика ферритов. Рассмотрены кристаллография шпинельных соединений и основные физико-химические свойства. Более детально рассмотрена магнитомягкая ферритовая керамика – Mn-Zn, Ni-Zn, Mg-Zn-ферриты. Описана классическая керамическая технология получения ферритовой керамики, применяемая в настоящее время на предприятиях. Выявлены основные недостатки данной технологии. Предложена альтернативная радиационно-термическая технология спекания ферритовой керамики. Продемонстрированы основные преимущества новой технологии. Особое внимание уделяется процессу взаимодействия быстрых электронов с твердым телом. Рассмотрены физические модели формирования магнитомягких ферритовых керамических материалов и процессов активации твердофазного синтеза. В конце главы сформулированы выводы по литобзору и задачи исследования.

**Вторая глава** диссертации посвящена описанию технологии радиационно-термического спекания в пучке быстрых электронов поликристаллических феррошпинелей. Представлена информация об объектах исследования, особенностях их получения и методиках исследования.

В качестве основных объектов исследования в работе использовались марганец-цинковые (Mn-Zn), магний-цинковые (Mg-Zn) и никель-цинковые ферриты (Ni-Zn).

Объекты исследований готовили по следующей технологии. Смесь исходных оксидов после двухчасового измельчения в вибрационной мельнице М-200 прокаливали в течение 5 часов при температуре 920°C в печи с вращающейся трубой «Гранула» с целью получения ферритового порошка. Синтезированный порошок в течение 2 часов измельчали в вибрационной мельнице М-200. Для активирования спекания перед

измельчением в синтезированный порошок вводили механоактивированный в планетарной мельнице АПФ-3 оксид висмута.

В измельченную шихту вводили связку в виде 10% масс. 10%-го раствора поливинилового спирта и 0,1-0,4% масс цитрата триэтаноламмония с последующим гранулированием смеси протиркой через сетки 0,500 и 0,315 мм. Цитрат триэтаноламмония вводили в состав связки в качестве ПАВ для повышения плотности сырых заготовок. Гранулированный порошок прессовали в кольцевые заготовки размерами 1)  $D = 23$  мм,  $d = 14$  мм,  $h = 7$  мм; 2)  $D = 19$  мм,  $d = 8$  мм,  $h = 7$  мм под давлением 200 МПа.

После сушки до влажности менее 0,5% масс. сырые заготовки помещали в специально сконструированную ячейку РТС и подвергали радиационно-термической обработке (РТО) воздействием быстрых электронов (электронный ускоритель ИЛУ-6, энергия электронов 2,5 МэВ, рабочая частота резонатора 117 МГц, максимальный импульсный ток пучка 450 мА, частота повторений импульса до 50 Гц, длительность импульса тока пучка 0,5 мс). Температура образцов в процессе обработки контролировалась термопарой платина-платина-родий.

С целью устранения в термопаре наводок от пучка электронов, использовался третий платиновый электрод, один конец которого был приварен к рабочему спаю, а противоположный заземлялся. В процессе обработки партию образцов нагревали до температуры 1000°C, 1100°C, 1200°C, 1300°C, 1400°C, соответственно, и выдерживали при нужной температуре 60 минут. В итоге получили кольцевые образцы по 5 образцов на каждый состав и каждое значение температуры.

Микроструктурный анализ образцов после радиационно-термического спекания проводился методом рентгеноспектрального микроанализа (электронно-зондового рентгенолокального микроанализа) на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 7800F.

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ объектов исследования проводился на рентгеновских дифрактометрах ДРОН-3М (Россия), D8 Advance Bruker AXS (Германия). При проведении рентгенофазового анализа на ДРОН-3М использовалось  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение, а также трубка с железным анодом (рабочий ток – 25 мА, напряжение – 25 кВт). Длина волны излучения 0,193728 нм. При съемке образцов использовался фильтр из Mn. Фокусировка осуществлялась по методу Брэгга-Брентано с двумя щелями Соллера. Измерения производились при комнатной температуре.

Мёссбауэровские исследования образцов ферритовой керамики проводились на мёссбауэровском спектрометре МС-1104Ем, который предназначен для измерения мёссбауэровских спектров поглощения и эмиссии при комнатной, пониженной и



повышенной температурах, а также в «сжатой» геометрии, обеспечивающей повышенную скорость измерений при комнатной температуре.

Для измерения магнитных характеристик образцов использовалась магнитоизмерительная установка МК-3Э, которая предназначена для автоматического измерения магнитных характеристик кольцевых образцов магнитно-мягких материалов. Принцип работы установки заключается в перемагничивании образца по петле гистерезиса и намагничивании по основной кривой намагничивания в постоянном поле по задаваемому режиму, измерении магнитной индукции и напряженности поля в точках петли гистерезиса и кривой намагничивания посредством коммутации намагничивающего поля и вычисления магнитных характеристик измеряемого образца. Были измерены основные параметры образцов: максимальная магнитная индукция  $B_m$ , остаточная индукция  $B_r$ , коэрцитивная сила  $H_c$ , максимальная магнитная проницаемость  $\mu_m$ , коэффициент прямоугольности  $\eta$ .

**Третья глава** посвящена исследованию влияния режимов радиационно-термического спекания на структуру и магнитные свойства образцов.

При проведении элементного анализа отбирались по 5 образцов каждого состава, полученных по отработанной технологической схеме. Полученные результаты позволили сделать заключение, что состав полученных образцов не зависит от технологической схемы получения и определяется заложенной шихтой.

На рис. 1 приведена характерная рентгеновская дифрактограмма сырой заготовки феррита марки 2000НН состава  $Ni_{0.32}Zn_{0.68}Fe_2O_4$  из ферритизованной смеси исходных ферритообразующих оксидов (по полной технологической схеме), на рис. 2 – характерная рентгеновская дифрактограмма этой заготовки, после спекания методом РТС. Для сравнения на рис. 3 приведены рентгеновские дифрактограммы заготовки феррита того же состава после спекания методом РТС, изготовленной из смеси исходных оксидов (короткая технологическая схема).

На рис. 1 приведена характерная рентгеновская дифрактограмма сырой заготовки феррита марки 2000НН состава  $Ni_{0.32}Zn_{0.68}Fe_2O_4$  из ферритизованной смеси исходных ферритообразующих оксидов (по полной технологической схеме), на рис. 2 – характерная рентгеновская дифрактограмма этой заготовки, после спекания методом РТС. Для сравнения на рис. 3 приведены рентгеновские дифрактограммы заготовки феррита того же состава после спекания методом РТС, изготовленной из смеси исходных оксидов (короткая технологическая схема).

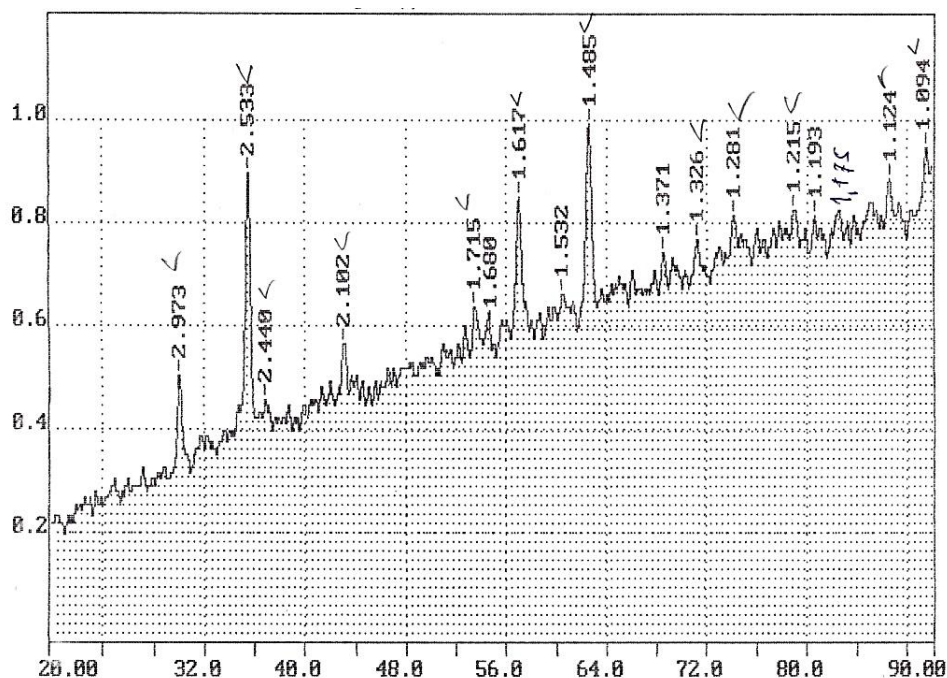


Рис. 1 – Характерная рентгеновская дифрактограмма образца сырой заготовки феррита марки 2000НН из ферритизованного порошка

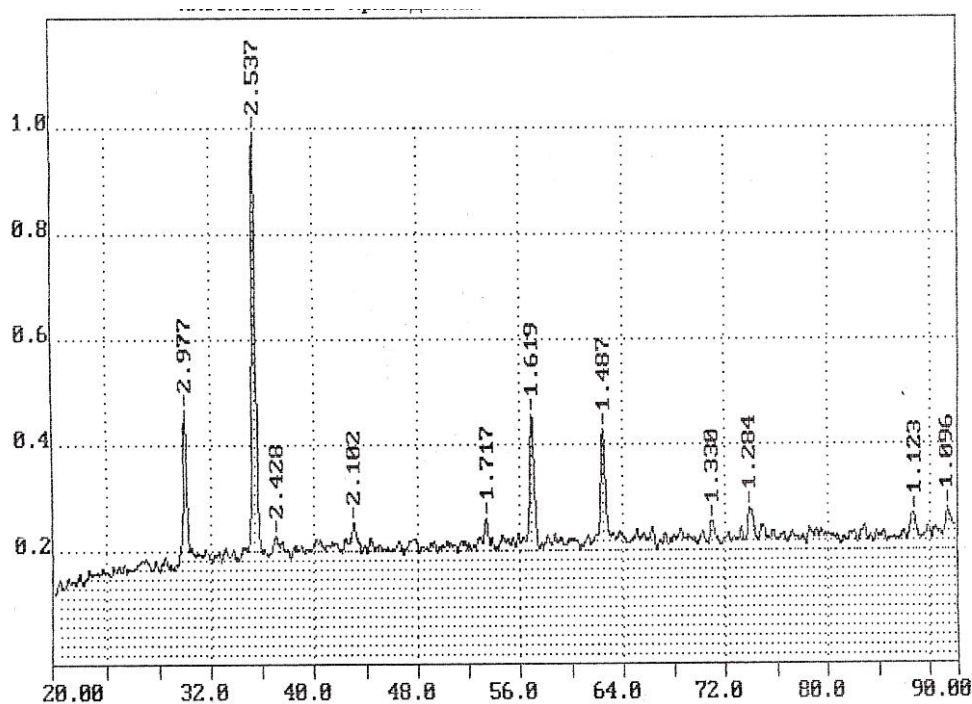


Рис. 2 – Характерная рентгеновская дифрактограмма образца феррита 2000НН, полученного методом радиационно-термического спекания при температуре 1200°C (по полной технологической схеме)

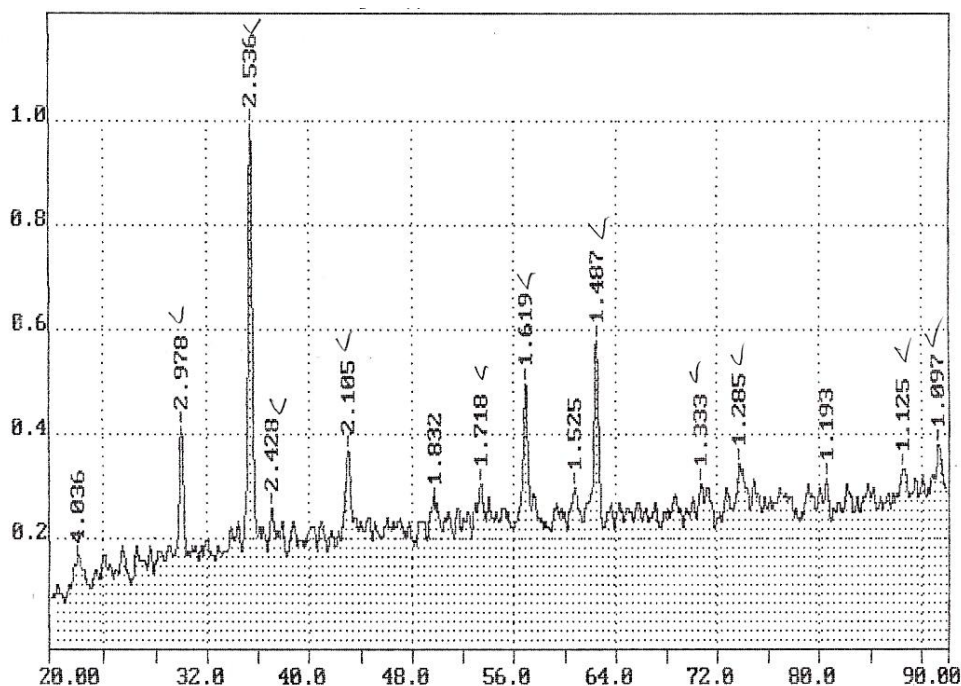


Рис. 3 – Характерная рентгеновская дифрактограмма образца феррита 2000НН, полученного методом радиационно-термического спекания при температуре 1200°С (по короткой технологической схеме)

Как видно из данных рис. 1 – 3, во всех трех случаях имеется исключительно фаза шпинели  $(\text{NiZn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Основные пики на дифрактограмме образца, полученного по полной технологической схеме, полностью совпадают с пиками на дифрактограмме образца, полученного по короткой технологической схеме. Разница только в том, что при получении Ni-Zn-феррита методом РТС с использованием полной технологической схемы получения шихты дифрактограмма имеет более качественный вид (рис. 2), что говорит о лучшем качестве образца.

Это можно объяснить торможением процессов твердофазной реакции вследствие окружения частиц оксидов прослойкой молекул связующего вещества, которая разлагается в интервале 400 – 600°С при РТ-спекании по короткой технологической схеме.

Таблица 1 – Структурные параметры образцов магнитомягкой ферритовой керамики, полученной методом радиационно-термического спекания

№ п/п	№ образца	Химический состав	Параметр решетки, А°	Средний размер кристаллитов, А°	Примечание
1	3-1	$\text{Ni}_{0,29}\text{Zn}_{0,63}\text{Fe}_{2,08}\text{O}_4$	8,383	549,7	Полная технол. схема
2	8	$\text{Mn}_{0,743}\text{Zn}_{0,219}\text{Fe}_{2,038}\text{O}_4$	8,489	476,0	Полная технол. схема
3	2	$\text{Mn}_{0,601}\text{Zn}_{0,273}\text{Fe}_{2,127}\text{O}_4$	8,479	482,0	Полная технол. схема
4	5	$\text{Mg}_{0,404}\text{Mn}_{0,160}\text{Zn}_{0,448}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8,420	471,0	Полная технол. схема

В таблице 1 представлены рассчитанные по рентгеновским дифрактограммам структурные параметры полученных методом РТС образцов ферритовой керамики всех четырех составов.

На рис. 4 – 5 представлены изображения сканирующей электронной микроскопии ферритовых образцов, полученных при двух разных температурных режимах радиационно-термического спекания, полученные на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 7800F.

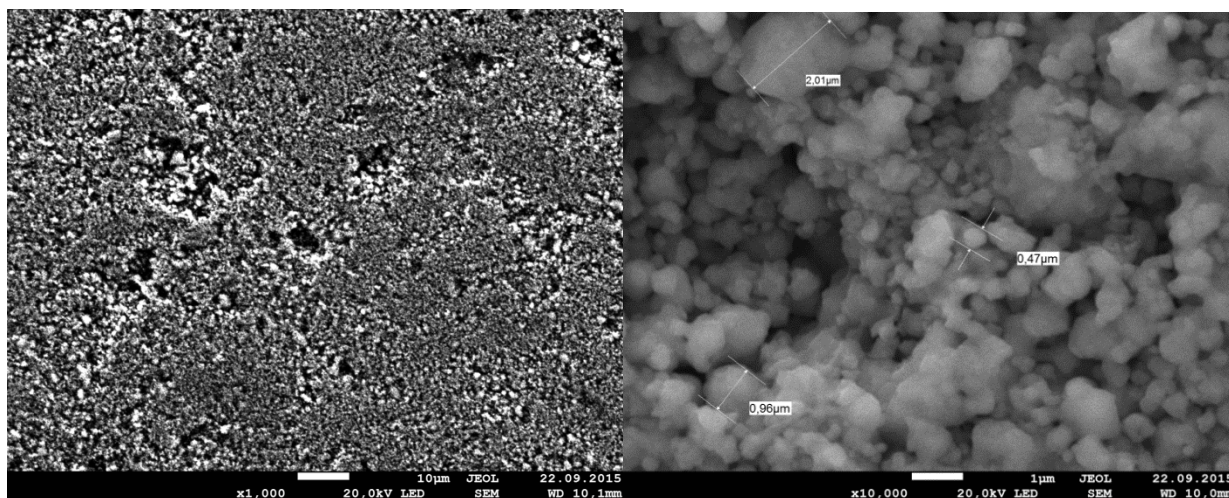


Рис. 4 – Изображение СЭМ образца Mg-Zn-феррита 600НН, полученного РТС 1000°С

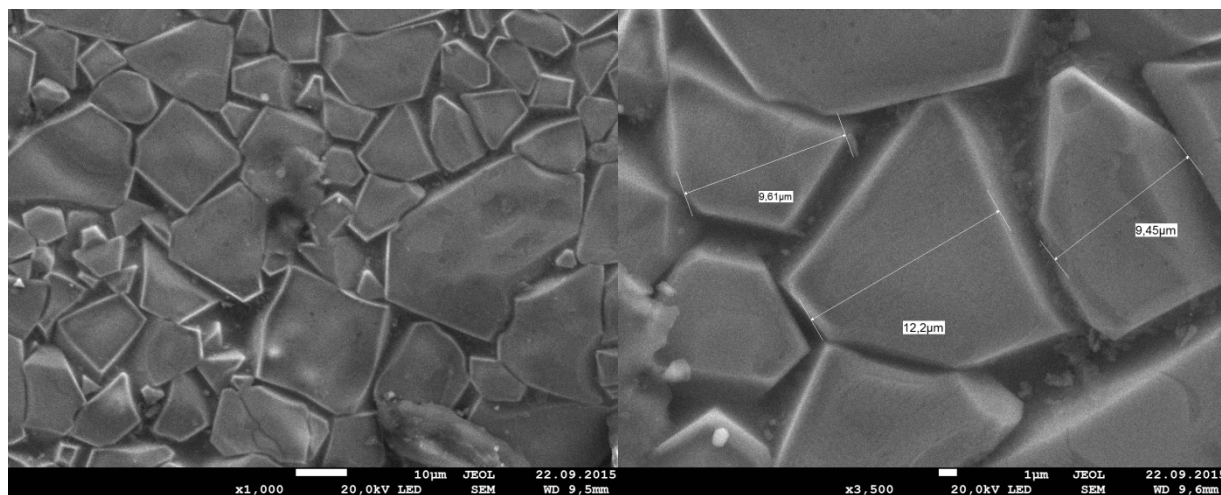


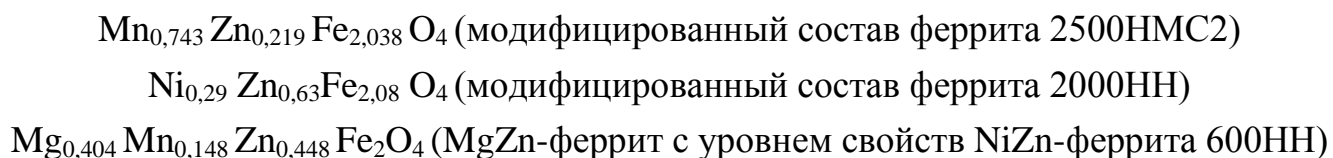
Рис. 5 – Изображение СЭМ образца Mg-Zn-феррита 600НН, полученного РТС 1400°

Электронно-микроскопический анализ позволил исследовать микроструктуру, а также количественную характеристику размеров частиц порошка. На рисунке 4 представлена микроструктура образца марки 600НН, спеченного методом РТС при температуре 1000°С. Данный образец имеют мелкозернистую поликристаллическую структуру со средним размером зерна 0,5 – 2,0 мкм. По данным изображениям можно судить о начальной стадии спекания.

При радиационно-термическом спекании образцов 2000НМ, 2000НН, 600НН при температурах 1200°C, 1300°C, 1400°C, соответственно, наблюдается увеличение размеров зерна в несколько раз (5 – 20 мкм), что следует объяснить процессами рекристаллизации. По данным изображением можно судить о конечной стадии спекания. Но несмотря на увеличение среднего размер зерна, сохраняется межзеренная пористость, что влияет на магнитную проницаемость и остаточную индукцию ферритов.

Полученные изображения характерны для ферритовой керамики, что доказывает высокое качество радиационно-термического спекания. Большинство электромагнитных параметров ферритов (магнитная проницаемость, индукция, коэрцитивная сила, потери на гистерезис и вихревые токи и т.д.) являются структурно-чувствительными, т.е. зависят от структуры спеченного изделия. Структура спеченного изделия как дисперсной системы определяется размерами и количеством пор, неметаллических включений, размерами и формой зерен. Она образуется в процессе спекания и во многом определяется качеством и структурой сырых заготовок, полученных формованием.

Методом мёссбауэровской спектроскопии были исследованы образцы полученных методом РТС ферритов следующих составов:



Измерения проводились по классической методике на мёссбауэровском спектрометре Ms1104Em, обработка спектров выполнялась с помощью программы «Univem Ms». Изомерный сдвиг определялся относительно  $\alpha$ -Fe. На рисунке 6 приведены полученные спектры образцов.

Особенностью полученных мёссбауэровских спектров является их суперпозиционный характер и различные магнитные поля на ядрах  $\text{Fe}^{57}$  неэквивалентных ионов железа. Наилучший вариант разложения спектров на составляющие, обеспечивающий  $\min\chi^2$ , был выявлен при выделении в них 5 секстетов и дополнительного дублета в Ni-Zn- и в Mg-Mn-Zn-ферритах. Несколько секстетов в спектре объясняются неэквивалентными положениями ионов железа за счет оборванных связей Fe – O – Fe при вхождении немагнитных ионов Mg и Zn в структуру феррита, причем величина магнитного поля на ядрах железа связана с числом оборванных связей, чем больше оборванных связей: тем меньше величина магнитного поля. Поскольку в Mn-Zn-феррите содержание немагнитного иона Zn минимально среди изученных образцов, то мы наблюдаем мёссбауэровский спектр с хорошим разрешением и максимально возможными магнитными полями.

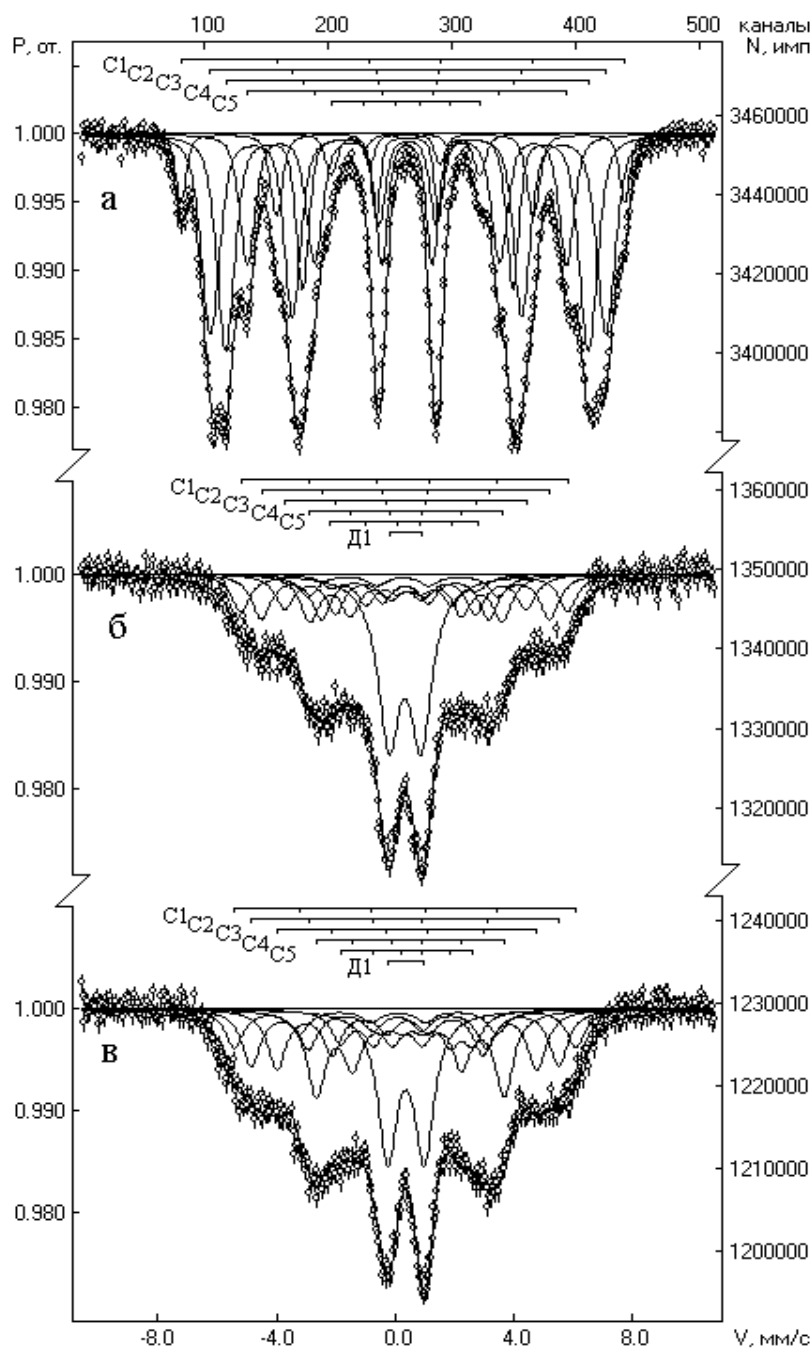
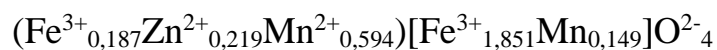
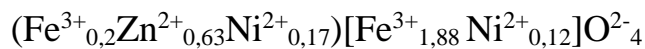


Рис. 6 – Мёссбауэровские спектры ферритов-шпинелей:  
а – MnZn; б – NiZn; в – MgMnZn

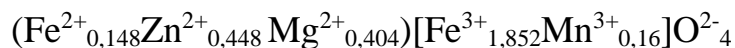
На основании заданного состава ферритов и полученных данных о валентности, координации и распределении железа по структурным позициям, по мёссбауэровским спектрам было рассчитаны их кристаллохимические формулы, приведенные ниже:



(модифицированный состав феррита 2500HMC2)



(модифицированный состав феррита 2000HH)



(MgZn-феррит с уровнем свойств NiZn-феррита 600HH)



Магнитные исследования образцов проводились с помощью индукционного метода на магнитоизмерительной установке МК-3Э. На рисунке 7 представлены петли гистерезиса ферритовых образцов, полученных РТС в интервале температур 1100 – 1400°C.

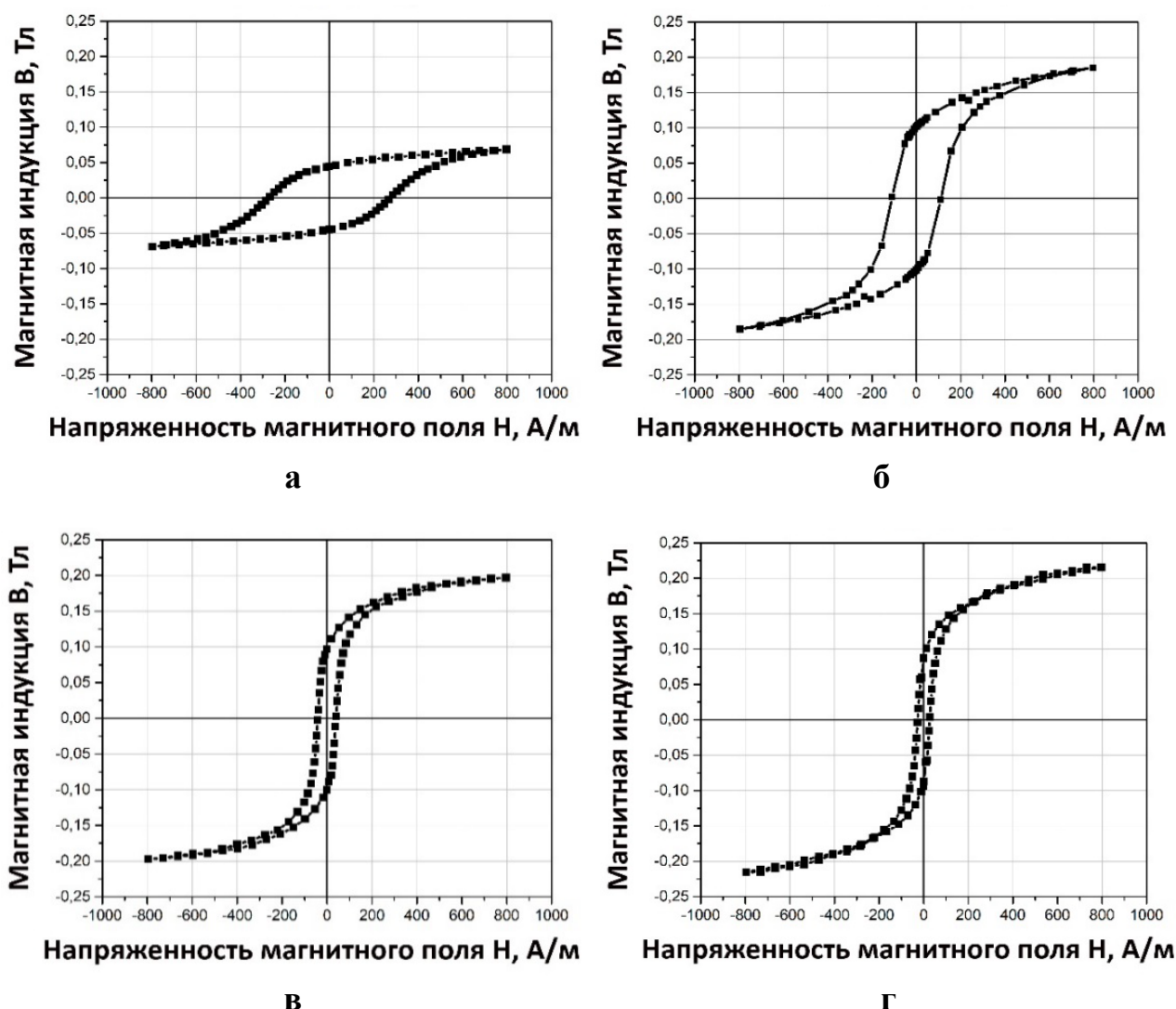


Рис. 7 – Петли гистерезиса образцов марки 600НН, полученных РТС при разных температурах: а – 1100°C; б – 1200°C; в – 1300°C, г – 1400°C

Из рис. 7 видно, что изменение температуры спекания влияет на форму петли: с увеличением температуры петля удлиняется, также меняется ее площадь. Это свидетельствует о том, что при «косележайщей» форме петли процесс спекания прошел не до конца. Наблюдается начальная стадия спекания. Аналогичные петли магнитного гистерезиса наблюдаются у образцов других составов.

Основными характеристиками петли гистерезиса являются остаточная индукция  $B_r$ , коэрцитивная сила  $H_c$ , и площадь петли, характеризующая потери на гистерезис за один цикл перемагничивания.

На рис. 8 представлены следующие зависимости параметров петли гистерезиса и геометрических размеров от температуры радиационно-термического спекания образцов: а – максимальная магнитная индукция  $B_m$ ; б – остаточная магнитная индукция  $B_r$ ; в –

коэрцитивная сила  $H_c$ ;  $\mu_m$  – максимальная магнитная проницаемость,  $\mu_m$ ,  $\eta$  – коэффициент прямоугольности,  $\eta$ ;  $e$  – внешний диаметр образца  $D$ ,  $z$  – внутренний диаметр образца  $d$ ,  $z$  – толщина образца  $h$ .

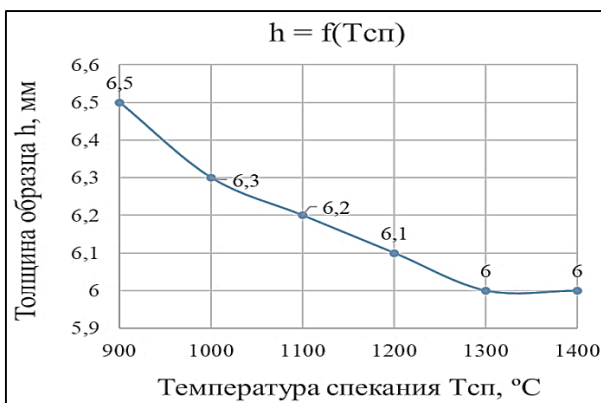
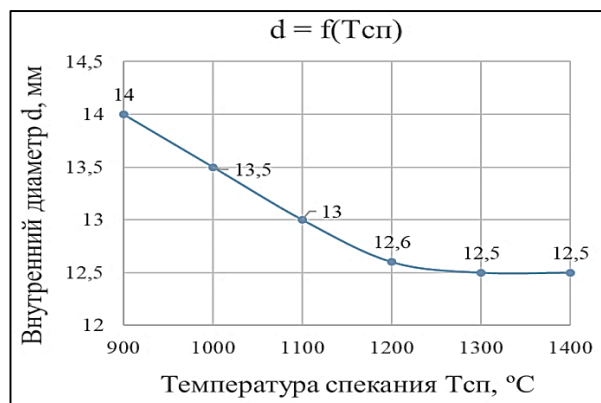
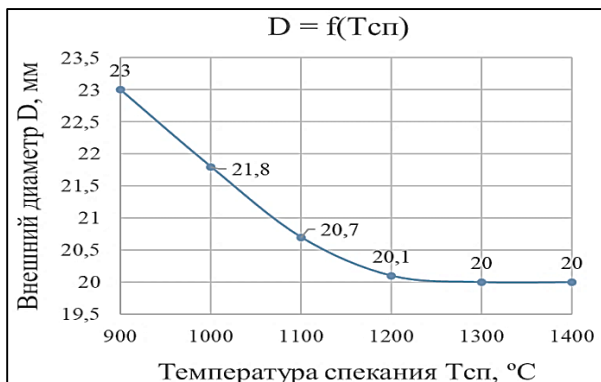
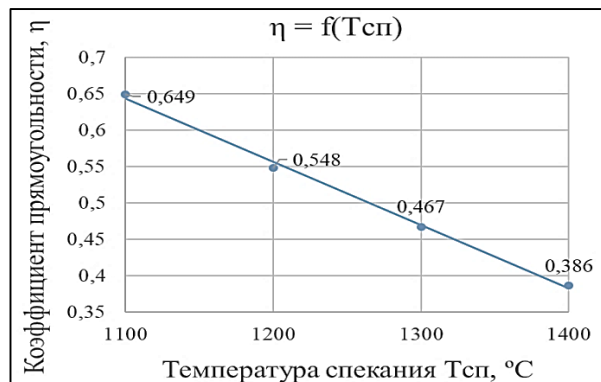
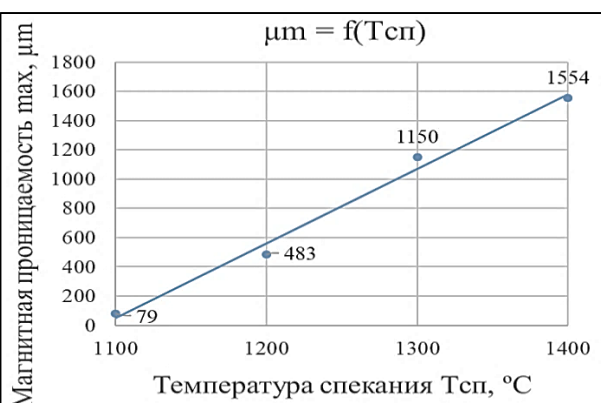
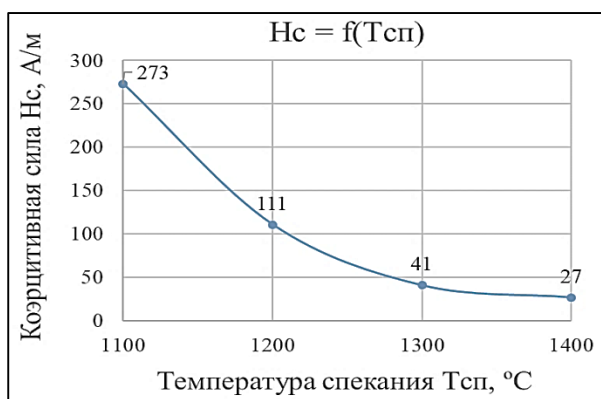
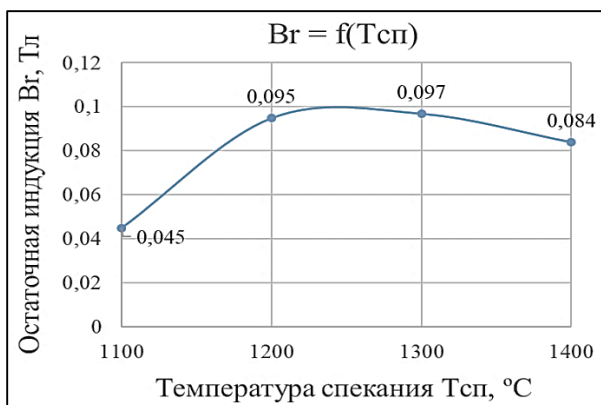
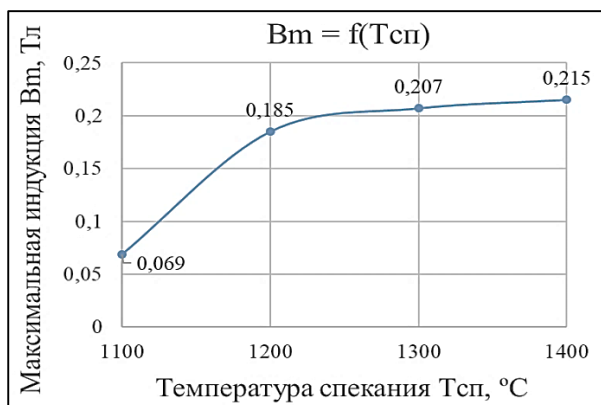


Рис. 8 – Зависимости параметров петли гистерезиса и геометрических размеров от температуры РТС образца марки 600НН



На рисунке 8а представлена зависимость магнитной индукции насыщения  $B_m$  от температуры РТ-спекания в диапазоне 1000°C – 1400°C. Можно видеть, что величина  $B_m$  возрастает с увеличением температуры спекания.

На рисунке 8б представлена зависимость остаточной магнитной индукции  $B_r$  от температуры РТ-спекания. По данному графику можно увидеть, что величина  $B_r$  для образца марки 600НН достигает максимума при 1250°C.

На рисунке 8в представлена зависимость коэрцитивной силы  $H_c$  от температуры РТ-спекания. Коэрцитивная сила образца марки 600НН убывает с увеличением температуры. Аналогичная зависимость наблюдается у образцов марки 2000НМ и 2000НН.

Коэрцитивная сила образцов марки 600НН, 2000НМ и 2000НН снижается с увеличением температуры РТС. Это обусловлено тем, что с увеличением температуры РТС идет процесс рекристаллизации: рост величины зерен. При этом уменьшается общая площадь границ зерен, что уменьшает процесс торможения доменных границ на границах зерен и, как результат, приводит к уменьшению коэрцитивной силы.

На рисунке 8г представлена зависимость максимальной магнитной проницаемости  $\mu_m$  от температуры РТ-спекания. Максимальная магнитная проницаемость образцов марки 600НН монотонно растет и достигает своего максимального значения при 1400°C. Такой же рост максимальной магнитной проницаемости наблюдается у образцов марки 2000НМ и 2000НН.

На рисунке 8д представлена зависимость коэффициента прямоугольности петли гистерезиса от температуры РТ-спекания. Коэффициент прямоугольности образца марки 600НН, 2000НМ и 2000НН монотонно спадает с увеличением температуры РТ-спекания. На рисунке 8е, ж, з представлена зависимость основных геометрических размеров от температуры спекания. На всех графиках происходит монотонное снижение. Это связано с тем, что происходит усадка образцов при увеличении температуры. Образцы уменьшаются в размерах.

**Четвертая глава** посвящена исследованию влияния технологических факторов и легирующих добавок на эксплуатационные параметры поликристаллических ферритов-шпинелей.

Увеличение содержания железа на 0,03 форм. ед. (при уменьшении на такое же количество суммарного содержания марганца и цинка) в Mn-Zn-феррите марки 2000НМ позволяет на 5–10 % увеличить магнитную индукцию и на 5–7 % магнитную проницаемость.

Максимальная плотность и магнитная индукция в Mn-Zn-феррите и Ni-Zn-феррите достигается при введении в качестве ПАВ 0,3 % масс. цитрата триэтаноламмония.

Увеличение содержания оксида железа на 0,08 форм. ед. в Ni-Zn-феррите марки 2000НН позволяет на 5–10 % увеличить магнитную проницаемость и в 2–3 раза

диэлектрическую проницаемость указанного феррита, что смещает в область низких частот кривую поглощения электромагнитного излучения.

Разработан базовый состав Mg-Zn-феррита по уровню параметров соответствующий Ni-Zn-ферриту промышленной марки 600НН, не содержащий дефицитный и дорогой оксид никеля.

Максимальная плотность и начальная магнитная проницаемость в Mg-Zn-феррите марки 600НН достигается при введении 0,4 % масс. цитрата триэтаноламмония.

Результаты исследований показали, что механоактивация порошков  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  позволяет на 7–12% уменьшить время РТС магнитомягких ферритов-шпинелей до их полной готовности.

Наилучшие результаты для РТС магнитомягкой ферритовой керамики, спеченной из смеси исходных ферритообразующих оксидов, получены при введении механо-активированного оксида  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в количестве 0,05 % масс.

Наилучшие результаты для РТС магнитомягкой ферритовой керамики показывает присутствие 0,03% масс. карбонильного железа с размером наночастиц 320-400 нм.

Результаты исследований показали, что карбонильное железо позволяет на 12-15% уменьшить время РТС магнитомягких ферритов до их полной готовности и повысить уровень электромагнитных свойств.

**Пятая глава** посвящена практическому использованию технологии РТС для получения магнитомягкой радиопоглощающей ферритовой керамики.

Наилучшие результаты по уровню ослабления отраженного от поверхности Mg-Zn-феррита сигнала достигаются при РТС в течение 105 мин и температуре 1100°C.

Процесс РТ-спекания позволяет активировать массоперенос на всех стадиях спекания, что значительно снижает длительность спекания, обеспечивает увеличение уровня электромагнитных свойств.

Наилучшие результаты по уровню ослабления отраженного от поверхности Mg-Zn-феррита сигнала достигаются при РТ-обработке с последующим охлаждением в среде азота или аргона с температуры 875°C.

В главе представлены экспериментальные результаты по разработке двух способов получения методом РТС радиопоглощающих магний-цинковых ферритов (патент РФ №2536151, патент РФ №2537344).

### **Основные результаты и выводы**

1. Разработаны основы технологии радиационно-термического спекания поликристаллических ферритов-шпинелей марок 2000НМ, 2000НН и 600НН. Для указанных ферритов показана высокая временная- и энергоэффективность технологии РТС по сравнению с керамической технологией.

2. Впервые проведены комплексные исследования кристаллической и магнитной структуры, физических свойств и параметров петли магнитного гистерезиса поликристаллических ферритов-шпинелей трех промышленных составов (2000НМ, 2000НН, 600НН), полученных методом радиационно-термического спекания.

3. Установлено, что увеличение температуры РТС магнитомягких ферритов-шпинелей 2000НМ, 2000НН и 600НН с 1100°С до 1400°С приводит к росту их магнитной индукции и магнитной проницаемости и уменьшению коэффициента прямоугольности и коэрцитивной силы.

4. Проведенные исследования позволили получить оптимальные химические составы поликристаллических ферритов-шпинелей следующих марок:  $Mn_{0,601}Zn_{0,273}Fe_{0,127}Fe_2O_4$  (2000НМ),  $Mn_{0,743}Zn_{0,219}Fe_{0,038}Fe_2O_4$  (2500НМС2),  $Ni_{0,29}Zn_{0,63}Fe_{2,08}O_4$  (2000НН),  $Mg_{0,404}Mn_{0,148}Zn_{0,448}Fe_2O_4$  (600НН).

5. Показано, что максимальная плотность поликристаллических ферритов-шпинелей достигается при введении 0,3 % масс. цитрата триэтаноламмония в качестве ПАВ, что обеспечивает максимальный уровень магнитной проницаемости.

6. Увеличение содержания железа на 0,03 форм. ед. в Mn-Zn-феррите марки 2000НМ (при уменьшении на такое же количество суммарного содержания марганца и цинка) позволяет на 5-10 % увеличить магнитную индукцию и на 5-7 % магнитную проницаемость.

7. Увеличение содержания оксида железа в Ni-Zn-феррите марки 2000НН на 0,08 форм. ед. позволяет на 5-10 % увеличить магнитную проницаемость и в 2-3 раза диэлектрическую проницаемость указанного феррита, что смещает в область низких частот кривую поглощения электромагнитного излучения.

8. Показано, что добавление карбонильного железа с размером частиц 320-450 нм в качестве легирующей добавки в количестве 0,01-0,03 форм. ед. позволяет на 12 – 15 % уменьшить время радиационно-термического спекания магнитомягких ферритов до их полной готовности и повысить уровень электромагнитных свойств.

9. Показано, что добавление предварительно механоактивированной в течение 25-50 мин легкоплавкой добавки  $Bi_2O_3$  в качестве легирующей примеси в количестве 0,01-0,03 форм. ед. позволяет уменьшить время радиационно-термического спекания магнитомягких ферритов до их полной готовности и повысить уровень электромагнитных свойств.

10. Разработаны энергоэффективные способы получения методом радиационно-термического спекания ферритовых изделий на основе поликристаллических ферритов-шпинелей 2000НМ, 2000НН, 600НН (патент РФ № 2536022, патент РФ № 2548345).

11. Разработаны энергоэффективные способы спекания радиопоглощающих магний-цинковых ферритов (патент РФ № 2536151, патент РФ № 2537344).

### **Результаты диссертации опубликованы в следующих работах:**

1. Костишин В.Г., Кожитов Л.В., Андреев В.Г., Савченко А.Г., Комлев А.С. Способ спекания радиопоглощающих магний-цинковых ферритов. Патент №2536151 от 20.12.2014 г.
2. Костишин В.Г., Кожитов Л.В., Андреев В.Г., Морченко А.Т., Читанов Д.Н., Адамцов А.Ю., Комлев А.С. Способ получения ферритовых изделий путем радиационно-термического спекания. Патент №2536022 от 20.12.2014 г.
3. Костишин В.Г., Панина Л.В., Андреев В.Г., Морченко А.Т., Адамцов А.Ю., Комлев А.С. Способ спекания радиопоглощающих магний-цинковых ферритов. Патент №2537344 от 10.01.2015 г.
4. Костишин В.Г., Панина Л.В., Андреев В.Г., Савченко А.Г., Канева И.И., Комлев А.С., Николаев А.Н. Способ получения ферритовых изделий. Патент №2548345 от 20.04.2015 г.
5. Костишин В.Г., Андреев В.Г., Канева И.И., Панина Л.В., Читанов Д.Н., Юданов Н.А., Комлев А.С., Николаев А.Н. Получение методом радиационно-термического спекания MgZn-ферритов с уровнем свойств NiZn-феррита марки 600НН // Известия Юго-Западного государственного университета. 2013. № 5(50). С. 228-235.
6. Костишин В.Г., Коровушкин В.В., Панина Л.В., Комлев А.В., Юданов Н.А., Адамцов А.Ю., Николаев А.Н., Андреев В.Г. Структура и свойства MnZn-ферритовой керамики, полученной методом радиационно-термического спекания // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2013. № 2. С. 053-059.
7. Костишин В.Г., Кожитов Л.В., Коровушкин В.В., Андреев В.Г., Читанов Д.Н., Юданов Н.А., Морченко А.Т., Комлев А.С., Адамцов А.Ю., Николаев А.Н. Получение магнитомягких ферритов марки 2000НН методом радиационно-термического спекания из предварительно ферритизированной шихты и из шихты без ферритизации // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Физика и химия. 2013. № 2. С.008-018.
8. Костишин В.Г., Андреев В.Г., Вергазов Р.М., Морченко А.Т., Комлев А.С., Николаев А.Н. Влияние легирующих добавок на свойства радиопоглощающих MgZn-ферритов, полученных методом радиационно-термического спекания // Электронный научный журнал «Инженерный вестник Дона». 2013. № 3. [www.ivdon.ru](http://www.ivdon.ru).
9. Костишин В.Г., Андреев В.Г., Читанов Д.Н., Комлев А.С., Николаев А.Н., Адамцов А.Ю. Влияние базового химического состава на свойства NiZn-ферритов, полученных методом радиационно-термического спекания // Электронный научный журнал «Инженерный вестник Дона». 2013. № 3. [www.ivdon.ru](http://www.ivdon.ru).

10. Kostishin V.G., Korovushkin V.V., Panina L.V., Andreev V.G., Komlev A.S., Yudanov N.A., Adamtsov A.Yu., Nikolaev A.N. Magnetic structure and properties of Mn-Zn ferrites prepared by radiation-enhanced thermal sintering // *Inorganic materials*. 2014. Volume 50. Issue 12. pp. 1252-1256. <https://doi.org/10.1134/S0020168514120115>.

11. Kostishin V.G., Andreev V.G., Panina L.V., Chitanov D.N., Yudanov N.A., Komlev A.S., Nikolaev A.N. Soft-magnetic Mg-Zn ferrite ceramics comparable in performance to 600NN Ni-Zn ferrite: Fabrication by radiation-enhanced thermal sintering // *Inorganic materials*. 2014. Volume 50. Issue 11. pp. 1174-1178. <https://doi.org/10.1134/S0020168514110077>.

12. Kostishin V.G., Andreev V.G., Korovushkin V.V., Chitanov D.N., Yudanov N.A., Morchenko A.T., Komlev A.S., Adamtsov A.Yu., Nikolaev A.N. Preparation of 2000NN ferrite ceramics by a complete and a short radiation-enhanced thermal sintering process // *Inorganic materials*. 2014. Volume 50. Issue 12. pp. 1317-1323. <https://doi.org/10.1134/S0020168514110089>.

13. Костишин В.Г., Андреев В.Г., Коровушкин В.В., Читанов Д.Н., Юданов Н.А., Морченко А.Т., Комлев А.С., Адамцов А.Ю., Николаев А.Н. Получение ферритовой керамики марки 2000НН методом радиационно-термического спекания по полной и короткой технологической схемам // *Неорганические материалы*, 2014. т. 50. № 12. С. 1387-1392.

14. Костишин В.Г., Андреев В.Г., Панина Л.В., Читанов Д.Н., Юданов Н.А., Комлев А.С., Николаев А.Н. Получение магнитомягкой Mg-Zn-ферритовой керамики с уровнем свойств Ni-Zn-феррита марки 600НН методом радиационно-термического спекания // *Неорганические материалы*. 2014. т. 50. № 11. С. 1266.

15. Костишин В.Г., Коровушкин В.В., Панина Л.В., Андреев В.Г., Комлев А.С., Юданов Н.А., Адамцов А.Ю., Николаев А.Н. Магнитная структура и свойства MnZn-ферритов, полученных методом радиационно-термического спекания // *Неорганические материалы*. 2014. т. 50. № 12. С. 1352-1356.

16. Kiselev B.G., Kostishin V.G., Komlev A.S., Lomonosova N.V. Substantiation of economic advantages of technology of radiation-thermal agglomeration of ferrite ceramics // *Tsvetnye Metally*. 2015. Volume 2015. Issue 4. Pp. 7-11. <https://doi.org/10.175.80/tsm.2015.04.01>.

17. Kostishyn V.G., Komlev A.S., Korobeynikov M.V., Bryazgin A.A., Shvedunov V.I., Timofeev A.V., Mikhailenko M.A. Effect of a temperature mode of radiation-thermal sintering the structure and magnetic properties of Mn-Zn-ferrites // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2015. Volume 7. № 4. 04044(4pp).

18. Костишин В. Г., Киселев Б.Г., Комлев А.С., Ломоносова Н.В. Экономические преимущества технологии радиационно-термического спекания ферритов-шпинелей по

сравнению с классической керамической технологией // Таврический научный обозреватель. 2015. № 4-3. С. 72-77.

19. Костишин В. Г., Комлев А.С., Коробейников М.В., Брызгин А.А., Шведунов В.И., Коровушкин В.В., Тимофеев А.В. Получение Mg-Zn-ферритовой керамики марки 600НН методом радиационно-термического спекания // Таврический научный обозреватель. 2015. № 4-3. С. 78-84.

20. Костишин В. Г., Комлев А.С., Коробейников М.В., Брызгин А.А., Тимофеев А.В. Получение Ni-Zn-ферритовой керамики марки 2000НН методом радиационно-термического спекания // Таврический научный обозреватель. 2015. № 4-3. С. 85-90.

21. Комлев А.С. Ускорители электронов для радиационно-термической технологии получения ферритовой керамики // Таврический научный обозреватель. 2016. № 12-1 (17). С. 142-145.

22. Комлев А.С. Физическая модель радиационно-термической технологии получения ферритовой керамики // Таврический научный обозреватель. 2015. № 12-1 (17). С. 139-141.

23. Комлев А.С. Сравнение классической керамической технологии с радиационно-термической технологией получения ферритовой керамики // Таврический научный обозреватель. 2015. № 12-1 (17). С. 135-138.

24. Комлев А.С. Радиационно-термическая технология спекания магнитомягкой ферритовой керамики для радиоэлектроники, приборостроения и радиопоглощающих покрытий. // 69-е Дни науки студентов МИСиС: международные, межвузовские и институтские научно-технические конференции. Москва. МИСиС. 2014 г. С. 527-528.

25. Костишин В.Г., Комлев А.С., Коробейников М.В., Брызгин А.А., Шведунов В.И., Тимофеев А.В., Михайленко М.А. Влияние температурного режима радиационно-термического спекания на структуру и магнитные свойства Mn-Zn-ферритов // Сборник научных статей 2-й Международной научно-практической конференции: Физика и технология наноматериалов и структур. Курск. 24-26 ноября 2015 г. С. 252-258.

26. Костишин В.Г. Шведунов В.И. Комлев А.С. Пахомов Н.И. Ханкин В.В. О возможности получения магнитомягкой ферритовой керамики методом радиационно-термического спекания. // Сборник тезисы докладов: Шестая Международная конференция Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов. Москва, НИТУ «МИСиС», 26-28 мая 2015 г.