

Исследование эффекта повышения гомогенности при радиационно-термическом синтезе Li – Ti ферритов

А. В. Малышев, В. А. Власов, А. П. Суржиков

Исследовано влияние режимов нагрева компактированных порошковых смесей реагентов системы $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ на твердофазный синтез литий-титанового феррита $\text{Li}_{0,5(1+x)}\text{Fe}_{2,5-1,5x}\text{Ti}_x\text{O}_4$, где $x = 0,2; 0,4; 0,6$. Методами рентгеновской дифрактометрии проведено сравнение эффективности синтеза при термическом обжиге и при разогреве реакционных смесей пучком ускоренных электронов с энергией 2,4 МэВ.

Ключевые слова: феррошпинель; радиационно-термический; гомогенность.

In the present work influence of compact powder composition (system $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$) heating mode on solid-phase synthesis of lithium-titanium ferrite $\text{Li}_{0,5(1+x)}\text{Fe}_{2,5-1,5x}\text{Ti}_x\text{O}_4$, where $x = 0,2; 0,4; 0,6$ is explored. The comparison of synthesis process efficiency at thermal and radiation-thermal (in accelerated electron beam with energy of 2.4 MeV) by X-ray diffractometry method is investigated.

Keywords: spinel ferrite; radiation-thermal; homogeneity.

Введение

Литийзамещенные феррошпинели являются основой ферритов, широко применяемых в микроволновой технике [1]. К числу основных легирующих элементов таких ферритов относится титан, до определенной концентрации повышающий электрические свойства материала. Для получения высокого качества и воспроизводимых свойств такой керамики требуется многократный обжиг брикетированных смесей с промежуточными помолами и перемешиваниями. Однако эти операции занимают много времени, допускают возможность загрязнения порошков материалом мелющих шаров, имеют большую длительность высокотемпературного обжига, за счет чего возрастает вероятность нарушения стехиометрии синтезируемого ферритового порошка.

Ранее нами было показано, что разогрев реакционных смесей карбоната лития и оксида железа пучком высокоэнергетических электронов существенно ускоряет твердофазный синтез пентаферрита лития [2, 3]. Можно ожидать, что и для более сложных

соединений процесс ферритообразования в электронном пучке будет интенсифицироваться. Это должно привести к получению химически более однородных порошков.

Цель настоящей работы — доказательство эффекта радиационно-стимулированного повышения гомогенности ферритовых порошков при разогреве реакционных смесей пучками ускоренных электронов.

Объект исследования и техника эксперимента

В работе исследовали синтез литий-титанового феррита $\text{Li}_{0,5(1+x)}\text{Fe}_{2,5-1,5x}\text{Ti}_x\text{O}_4$, где $x = 0,2; 0,4; 0,6$ из механической смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$. Смеси реагентов были получены взвешиванием необходимого количества предварительно просушенных компонентов и далее сухо смешаны в агатовой ступке с 10-ти кратным протираем через сетку с ячейкой 80 мкм. Образцы компактировали односторонним холодным прессованием под давлением 200 МПа в виде таблеток диаметром 15 мм и толщиной 2 мм.

Термический (Т) обжиг образцов осуществляли в печи сопротивления. Радиационно-термический (РТ) обжиг образцов проводился на импульсном ускорителе электронов ИЛУ-6 в Институте ядерной физики СО РАН (г. Новосибирск) [4]. Энергия электронов равнялась 2,4 МэВ, ток пучка в импульсе — 400 мА, длительность импульса — 500 мкс, частота следования импульсов — 7–15 Гц. Средняя мощность облучения при разогреве ~ 5 кГр/с, в режиме изотермического обжига ~ 3 кГр/с. В пределах действия одного импульса мощность дозы составляла 800 кГр/с. Разогрев образцов и поддержание заданного температурного режима осуществлялось за счет энергии тормозящихся электронов, без привлечения сторонних источников теплоты. Длительности изотермических стадий (разогрев и охлаждение) не превышали 3-х мин. Во всех случаях обжиг производился на воздухе.

Определение фазового состава исследуемых образцов проводили на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA с полупроводниковым Si (Li) Пельтье детектором на $\text{Cu K}\alpha$ -излучении. Измерения дифрактограмм осуществляли в диапазоне $2\theta = 10 - 77$ град. при скорости сканирования 0,02 град./с. Идентификацию фаз проводили с использованием порошковой базы данных PDF-4 Международного центра дифракционных данных (ICDD). Полученные рентгенограммы обрабатывали методом полнопрофильного анализа с использованием программного комплекса Powder Cell 2.4.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены рентгеновские дифрактограммы Т и РТ ферритизованных образцов для температур синтеза 600 и 750 °С для различных длительностей обжига. Содержание титана в смеси составляло $X_{\text{Ti}} = 0,4$. После Т обжига при 600 °С дифрактограммы представляют собой суперпозицию отражений шпинельной фазы, отражений от частиц исходных оксидов TiO_2 и Fe_2O_3 .

Дополнительно наблюдаются слабые отражения фазы Li_2CO_3 . На рисунках помечены “чистые” отражения от оксидных и карбонатной фаз. Немаркированные рефлексы принадлежат шпинельным фазам. С увеличением длительности обжига характер дифрактограмм, в отличие от системы $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$, практически не изменяется. После РТ обжига при длительности $t_{\text{обж}} > 0$ мин на дифрактограмме присутствуют отражения шпинельных фаз и фазы Fe_2O_3 , причем соотношение интенсивностей между ними по мере обжига постепенно выравнивается. Отражения от TiO_2 отсутствуют. На рис. 1б приве-

дены дифрактограммы смеси после ферритизации при 750 °С. При $t_{\text{обж}} = 0$ в Т режиме сохраняются отражения всех оксидов, карбоната и шпинелей; в РТ режиме — только отражения шпинельных фаз. С увеличением длительности обжига интенсивность рефлексов от Fe_2O_3 уменьшается, а шпинельных — возрастает. Дифрактограмма РТ ферритизованных образцов при всех временах обжига представляет собой набор шпинельных рефлексов.

Быстрое устранение рефлексов от TiO_2 и Li_2CO_3 (особенно при РТ обжиге) при практически неизменных интенсивностях отражений от Fe_2O_3 (по отношению к шпинельным рефлексам) свидетельствует о высокой эффективности формирования шпинельных форм титанатов лития. По-видимому, этот процесс доминирует на начальных стадиях фазообразования в системе $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$. В этом заключается принципиальное отличие от системы $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$, где карбонат лития первоначально эффективно взаимодействует, в основном, с оксидом железа, а не с оксидом цинка [5].

Измерения намагниченности смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ подтверждают преимущественное образование пентаферрита лития и титанатов лития на ранних стадиях формирования шпинельных фаз, включая режим разогрева образцов. На рис. 2 приведены кинетические зависимости удельной намагниченности системы $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ для значений $X_{\text{Ti}} = 0,2$ и $0,4$.

При Т обжиге для указанных составов и температур намагниченность возрастает со увеличением времени и температуры обжига по двухстадийному закону. Вероятно, первая (быстрая) стадия связана с образованием пентаферрита лития при прямом взаимодействии Li_2CO_3 и Fe_2O_3 .

На второй (медленной) стадии в результате взаимодействия с оксидом титана происходит параллельный процесс обогащения пентаферрита лития ионами титана, что приводит к понижению намагниченности какой-то части пентаферритовой фазы и снижению темпа прироста общей намагниченности материала. Аналогичные процессы осуществляются и при РТ ферритизации при температуре 600 °С.

Повышение температуры РТ обжига до 700 и 750 °С смещают указанные реакции на этап разогрева образцов и на начало изотермического обжига. Развитие процессов взаимодействия между оксидом железа, пентаферритом лития и шпинельными титанатами лития формирует литий-титановые феррошпинели, имеющие пониженную намагниченность. Согласно теории Нееля, чем больше степень замещения, тем ниже намагниченность.

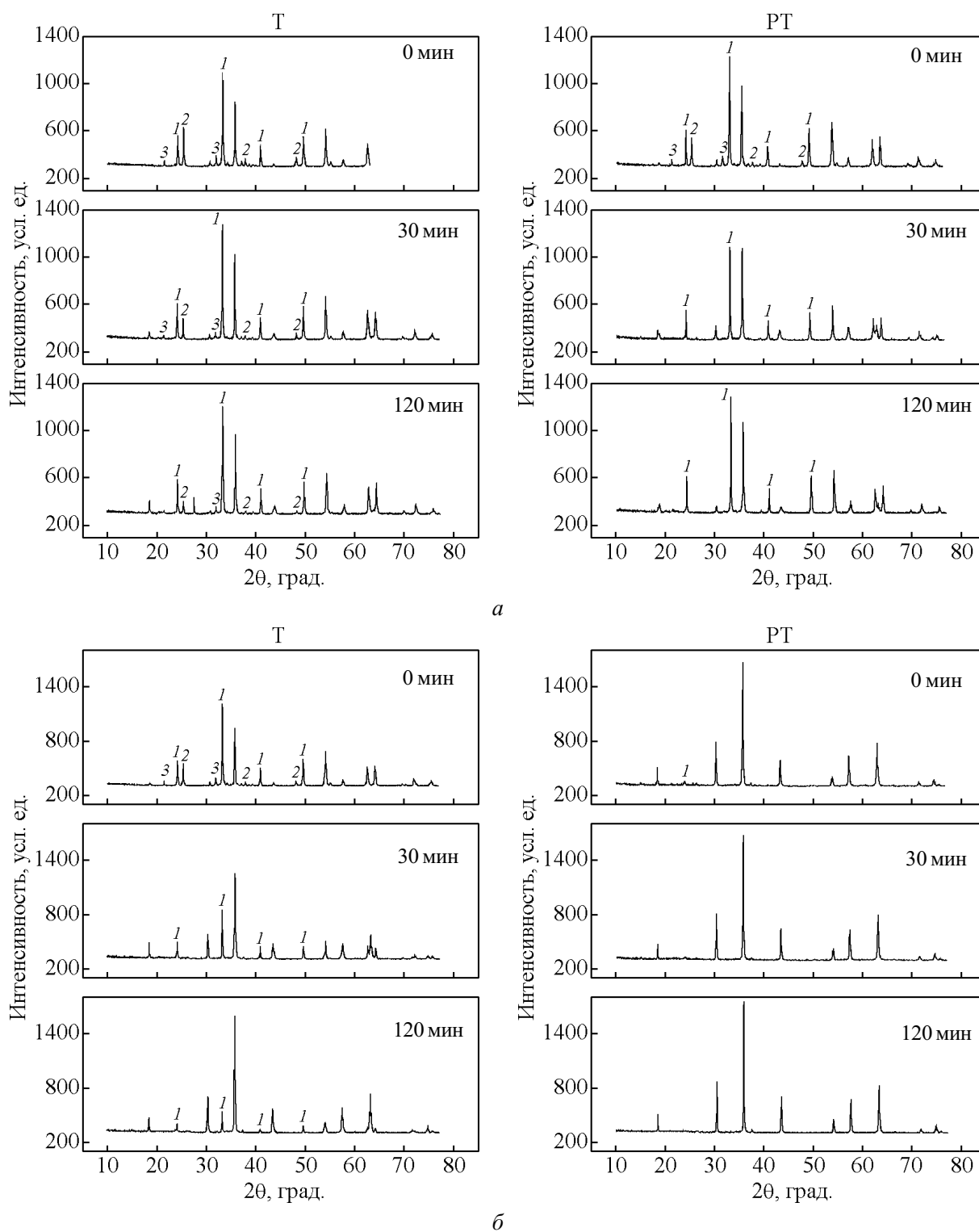


Рис. 1. Дифрактограммы смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ после изотермического обжига при: а – 600 °С, б – 750 °С, в течение $t_{\text{обж}} = 0, 30$ и 120 мин. $X_{\text{Ti}} = 0,4$. Рефлексы исходных компонентов: 1 – Fe_2O_3 ; 2 – TiO_2 ; 3 – Li_2CO_3 .

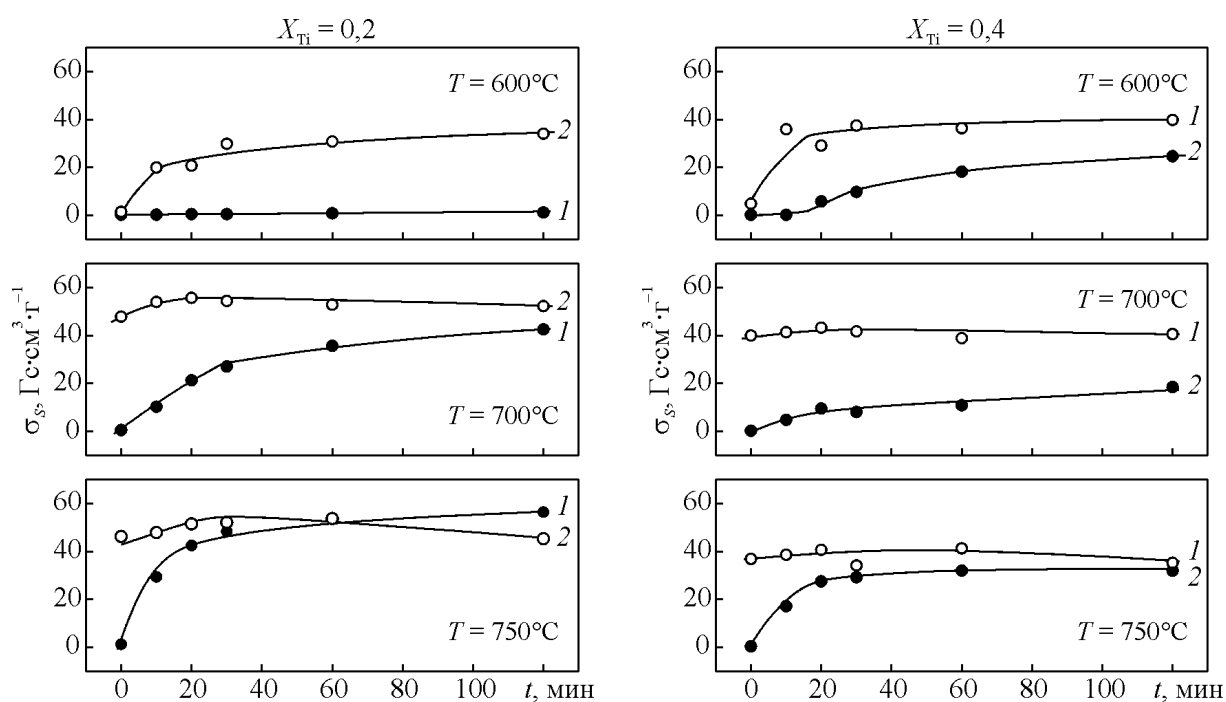


Рис. 2. Кинетические зависимости удельной намагниченности системы $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ при: 1 – Т, 2 – РТ ферритизации.

В итоге это приводит к снижению общей намагниченности, что и наблюдается на кинетических зависимостях при РТ обжиге.

Таким образом, спадающий характер намагниченности на основном участке кинетических кривых свидетельствует о доминировании процессов образования литий-титановых ферритов в условиях РТ обжига.

Выводы

1. На начальных стадиях фазообразования в системе $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, включая разогрев образцов под изотермический режим, с высокой эффективностью происходит формирование фаз пентаферрита лития $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ и шпинельных форм титанатов лития. Воздействие электронного пучка существенно интенсифицирует данные процессы.

2. На последующих стадиях обжига взаимодействие титанатов лития с оксидом железа и пентаферритом лития образует шпинельные фазы $\text{Li}_{0,5(1+x)}\text{Fe}_{2,5-1,5x}\text{Ti}_x\text{O}_4$. В исследованном интервале температур и длительностей обжига этот процесс реализуется заметным образом только в условиях радиационного воздействия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания (Наука).

Литература

1. Харинская М. Микроволновые ферриты. Электроника НТБ. 2000, № 1, с. 24 – 27.
2. Суржиков А.П., Притулов А.М., Шабардин Р.С., Шабардина Н.В. Зависимость эффективности радиационно-термического синтеза литиевого феррита от температуры облучения. Известия ВУЗов. Физика, 2005, № 2, с. 70 – 73.
3. Суржиков А.П., Притулов А.М., Шабардина Н.В. Кинетика синтеза литиевого феррита в пучке ускоренных электронов: Труды XV Международного совещания “Радиационная физика твердого тела”, Севастополь, 2005, с. 280 – 283.
4. Auslender V.L., Bryazgin A.A., Cheskidov V.G., et al. Pulse high-frequency linear electron accelerators of the ILU-type. Specialissue of journal “Science for manufacture”, 2004, July, p. 11 – 17.
5. Васендина Е.А., Лысенко Е.Н., Власов В.А. и др. Применение электронных пучков для повышения эффективности твердофазного синтеза материалов. Техника и технология силикатов, 2011, т. 18, № 4, с. 6 – 11.

Статья поступила в редакцию 2.10.2012 г.

Малышев Андрей Владимирович — Национальный исследовательский Томский политехнический университет (г. Томск), кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области физики конденсированного состояния, ферромагнетиков. E-mail: malyshev@tpu.ru.

Власов Виталий Анатольевич — Национальный исследовательский Томский политехнический университет (г. Томск), кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области физики конденсированного состояния, ферромагнетиков. E-mail: malyshev@tpu.ru.

Суржиков Анатолий Петрович — Национальный исследовательский Томский политехнический университет (г. Томск), доктор физико-математических наук, заместитель директора по научной работе Института неразрушающего контроля. Специалист в области физики конденсированного состояния, физики взаимодействия пучков ускоренных частиц с веществом. E-mail: surzhihov@tpu.ru.