

Введение

Ферриты обладая уникальным сочетанием высоких магнитных свойств и низкой электропроводностью не имеют конкурентов среди других магнитных материалов в технике высоких частот (более 100 кГц). Ферриты используются в качестве магнитных материалов в радиотехнике, электронике, автоматике, вычислительной технике (ферритовые поглотители электромагнитных волн, антенны, сердечники, элементы памяти, постоянные магниты и т.д.) [1]. Широкое использование ферритов, накладывает ряд требований на характеристики получаемых ферритов. Одной из характеристик во многом определяющей свойства является фазовый состав магнитного материала. На производстве ферритовых материалов огромное внимание уделяется получению ферритов заданного фазового состава. Для увеличения гомогенности прибегают к дополнительным техническим операциям таким как, механическая активация реакционной смеси, добавление в процесс синтеза операций измельчения и перемешивания, однако не смотря на добавление дополнительных технологических операций, на завершающем этапе производства требуется тщательный фазовый контроль. Традиционно, в качестве метода контроля используется рентгенофазовый анализ (РФА), но корректное разложение рефлексов невозможно из-за наличия недостатков данного метода. Увеличить достоверность результатов анализа можно благодаря дополнительному анализу с помощью термомагнитометрического (ТГ(М)/ДТГ(М)) метода. [2]

Термомагнитометрический метод позволяет с большой долей вероятности корректно определить наличие различных фаз, даже при многочисленном их содержании. Однако нет точных данных о чувствительности данного метода для ферритовых материалов, таким образом актуальной темой исследования является оценка чувствительности термомагнитометрического метода определения магнитных фаз. В результате данного исследования будут получены численные значения минимального

содержания магнитной фазы в сложных магнитных образцах (на примере литиевых феррошпинелей) при котором возможно детектирование перехода ферромагнетик-парамагнетик при термическом анализе, а также получена зависимость влияния намагниченности ферритов на чувствительность метода.

Объектом исследования являются литий-замещенные ферриты.

Предметом исследования является оценка чувствительности термомагнитометрического метода определения магнитных фаз.

Результаты исследования будут использовать в дальнейших измерениях данным методом.

1 Обзор литературы

1.1 Ферриты

Ферриты так же как любые другие магнитные материалы, характеризуются коэрцитивной силой, начальной магнитной проницаемостью, диапазоном рабочих частот, остаточной и рабочей индукцией. Но ферриты обладают преимуществом по отношению к другим магнитным материалам – высоким значением удельного электросопротивления.

Ферриты можно разделить на магнитомягкие, магнитотвердые и с прямоугольной петлей гистерезиса.

В большом количестве используются магнитомягкие ферриты. Одно из применений – сердечники трансформаторов высокочастотных блоков питания.

На передаваемую мощность влияет рабочая частота передающего или принимающего устройств. Чтобы габариты сердечников не были большими, требуется увеличивать рабочую частоту. В этом участвуют Mn-Zn ферритовые сердечники.

Помимо сердечников магнитомягкие ферриты используют как электроды сварочных аппаратов. Малые потери на вихревые токи, большие значения рабочей индукции и большая температура плавления – это требования к сварочным электродам для высокочастотных сварочных аппаратов. Mn-Zn ферриты подходят по данным требованиям.

Магнитотвердые ферриты же применяются в микродвигателях таких устройств, как стеклоподъемники автомобилей, миксеры, фены, электросчетчиках и т.д.

Ферриты с прямоугольной петлей гистерезиса применяют в качестве элементов памяти [3].

1.2 Термомагнитометрический метод

Термомагнитометрический метод представляет из себя термогравиметрический метод с приложенным магнитным полем. [4] Объект контроля помещается в специальный тигель. Тигель устанавливается на термopару вместе со вторым тиглем, который является эталонным. Все это установлено на весах. Закрыв защитный кожух, устанавливаем постоянные магниты для создания магнитного поля. Ферритовый образец начинает втягиваться в поле и значение массы на весах становится меньше начальной. Начинается процесс измерения: образец медленно нагревается до температуры 800 °С. В момент приближения температуры феррита к температуре Кюри происходит его размагничивание – вес образца возвращается к изначальному, так как образец перестает втягиваться в магнитное поле. В случае, когда образец является гомогенным, весовой скачок на кривой будет расположен в узком диапазоне температур, но при отсутствии гомогенности весовой скачок может растянуться на больший диапазон температур, либо в случае наличия в образце дополнительных материалов с иной температурой Кюри, могут наблюдаться дополнительные весовые скачки. их будет несколько. Это связано с тем, что температура Кюри для различных фаз отличается и происходит в разные моменты времени. Используя данный метод можно получить следующие данные: процентное содержание фаз, температура Кюри, ширина пика ДТГ, высота пика ДТГ, процентное изменение массы. После измерений полученные зависимости нужно расшифровать с помощью программного обеспечения Proteus Analysis и PeakSeparation. Определив численное значение температуры Кюри, с помощью справочных данных можно определить какие именно фазы содержатся в исследуемом феррите. Также можно определить и их процентное содержание в образце [5].

На рисунке 1 представлена типичная термогравиметрическая кривая для магнитного материала. При достижении температуры равной

температуры Кюри наблюдается весовой скачок Δm (рисунок 3). Положение скачка определяет экспериментальную точку Кюри. [6] Примеры некоторых ДТГ кривых для образцов литий-титановых ферритов представлены в приложении А.

Термомагнитометрический анализ может быть произведен с помощью термического анализатора STA 499 C Jupiter Netzsch (Германия). Термический анализатор STA 499 C Jupiter сочетает термовесы с максимальной загрузкой 5 мг с высокотемпературной дифференциальной сканирующей калориметрией и малым дрейфом, выполнен в вакуумной конструкции. Рабочий диапазон температур от минус 120 до плюс 1650 °С. Имеет четыре сменные печи: из серебра, платины, родия и карбида кремния. Держатели с термопарами сменяются в зависимости от измерений: ТГ, ТГ/ДСК и ТГ/ДТА. Различные тигли позволяют исследовать образцы и материалы различных размеров и форм. Весы обладают разрешением в 0.1 мкг на всем диапазоне измерений [7].

В систему во время измерений вводятся защитный и продувочный газы. Продувочный – устанавливает атмосферу требуемую для измерений. Защитный – это инертный газ, создающий в системе атмосферу, защищающую ее от окисления во время нагрева до высоких температур [8].

1.3 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ разделяется на качественный анализ – определяется фазовый состав смеси, и количественный – определяется содержание фаз.

Кристаллическая фаза – это однородное вещество, которое имеет определенный состав и структуру, что определяет ее характерные рентгенометрические константы. Делятся объекты на однофазные и многофазные. Если объект исследования является смесью n -фаз не вступающих друг с другом во взаимодействие, то его называют n -фазным

образцом. Рентгенограмма некоторого количества фаз – это суперпозиция дифракционных картин этих фаз. Различные фазы образуют свою дифракционную картину, независимо друг от друга.

Для каждой кристаллической фазы имеются строго индивидуальные параметры и координаты атомов, значения интенсивностей рефлексов и межплоскостных расстояний. Все эти рентгенодифракционные параметры характеризуют фазу и являются ее своего рода паспортом.

Рентгенофазовый анализ происходит посредством сравнения эталонной дифракционной картины, хранящейся в справочной библиотеке, с полученной экспериментально. Глядя на эталонную и экспериментальную дифракционные картины, находят совпадения в них и определяют фазы в исследуемом объекте.

После качественного анализа осуществляется определение содержания кристаллической фаз с помощью количественного анализа.

Количественное содержание фазы в общем случае определяется интенсивностью рефлекса I на дифрактограмме и находится из условия:

$$I = \frac{I_0 e^4 \lambda^2 d}{32 m^2 \pi c^4 r} (N^2 p F^2) \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\cos \theta \sin^2 \theta} * T * A * V * C, \quad (1)$$

где I_0 – интенсивность первичного пучка;

e, m – заряд и масса электрона соответственно;

λ – длина волны излучения;

d – ширина входной щели детектора;

c – скорость света;

r – расстояние между образцом и детектором;

p – фактор повторяемости;

F – структурная амплитуда;

θ – угол Вульфа-Брэггов;

T – температурный фактор;

A – абсорбционный фактор;

V – освещаемый объем образца;

C – содержание фазы в смеси;

N – число атомов в единице объема [9].

Рентгенофазовый анализ может быть произведен с помощью дифрактометра ARL X'TRA.

Полученные рентгенограммы обрабатываются методом полнопрофильного анализа с использованием программного комплекса Powder Cell^{2.5}. Идентификация фаз проводилась с использованием порошковой базы данных PDF-4. [6] Некоторые рентгенограммы представлены в приложении Б.

2 Объект и методы исследования

Для данного исследования были подготовлены четыре вида литиевого феррита: пентаферрит лития (LiFe_5O_8), два литий-титановых феррита с различным содержанием ионов титана ($\text{Li}_{0.6}\text{Fe}_{2.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ и $\text{Li}_{0.75}\text{Fe}_{1.75}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$) и литий-цинковый феррит ($\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$).

Изготовление пентаферрита лития происходило по реакции $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{LiFe}_5\text{O}_8$ методом твердофазного синтеза на воздухе, термообработка производилась при температуре 900°C в печи сопротивления в течении 2 часов. Для смешивания с немагнитной фазой феррит измельчали в агатовой ступке. Смешивание происходило с промышленным порошком Al_2O_3 через сито. В результате были получены образцы с содержанием фазы пентаферрита лития в смеси с относительным весом 0.5, 1 и 2 процента. [10]

Изготовление литий-цинкового феррита производилось тем же методом твердофазного синтеза, реакция синтеза: $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 6\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ZnO} \rightarrow 5\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4 + \text{CO}_2$ при температуре 800°C . Термообработка происходила в течении 6 часов, с промежуточными операциями помола и измельчения каждые 120 минут. Далее производилось смешивание феррита с порошком Fe_2O_3 (немагнитная фаза) в агатовой ступке. Смешивание производилось в пропорциях, требуемых для создания образцов с относительным весовым содержанием фазы $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$ равным 2, 4, 6 и 100 процентов. [6]

Методом твердофазного синтеза также был изготовлен литий-титановый феррит. Реакция синтеза $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{Li}_{0.5(1+x)}\text{Fe}_{2.5-1.5x}\text{Ti}_x\text{O}_4 + \text{CO}_2$, где $x = 0,2$ и $0,5$. Первая группа образцов (группа А) перемешивалась через каждый 120 минут, при общем времени обжига 480 минут, вторая группа (группа Б) обжигалась в течении 480 минут без перемешиваний. [11]

Исследование образцов производилось термомагнитометрическим методом на термическом анализаторе STA 449C Jupiter Netzsch (Германия), также проводился рентгенофазовый анализ на дифрактометре ARL X'TRA [6, 10,11].

3 Определение погрешности

При подготовке образцов для проведения исследования невозможно точно отвесить требуемое количество феррита в виду погрешности весов, измеряющих массу образца, человеческого фактора, который не позволяет при насыпании ферритового порошка избежать погрешности, а также условия окружающей среды, такие как влажность, температура, скорость движения воздуха мешают точному измерению массы взвешиваемого объекта.

Первым делом синтезированная смесь взвешивается, первичная смесь до термообработки имела определенное значение массы, во время термообработки из смеси испаряется влага и выжигаются лишние элементы с низкими температурами плавления и парообразования. В связи с этим после термообработки смесь имеет отличное от начального значение массы и получаемые пропорции немного изменяются. По проведенным экспериментам выяснилось, что после термообработки вес смеси уменьшается на 0.2 процента. На данном этапе точность составила 99.8 процентов.

Далее происходит отсыпание требуемого количества смеси для эксперимента. Для исследования было принято решение отвешивать 5 мг ферритового порошка. Взвешивание производилось на весах с чувствительностью измерения 0,01 мг. Из-за человеческого фактора была принята абсолютная погрешность при отсыпании в 0,09 мг. Относительная погрешность составила 1.8 процента. Также на точность весов влияют следующие факторы: горизонтальность установки весов, температура смеси, плотность воздуха, которая увеличивала погрешность измерений. [12] С учетом вышеперечисленных факторов точность на данном этапе составила 97.8 процента.

Следующий этап заключается в непосредственном термомагнитометрическом анализе с помощью термического анализатора

STA 499C Jupiter Netzsch (Германия). Погрешность самого прибора составляет $\pm 0,01$ мкг. Относительная погрешность прибора составляет 0.0002 процента. В результате на данном этапе точность составила 99,9998 процентов [13].

Проведя анализ условий и задач, возникающих при подготовке и проведении термомагнитометрического метода определения магнитных фаз выявлены следующие точности метода:

При условии, что целью является подготовка образцов с определенным содержанием фаз, точность составит 99,9741 процента.

При условии, что целью является исследование образцов и определение магнитных фаз, коррелирующийся с целью данного исследования, точность метода будет равна точности прибора и составит 99,9998 процентов.

4 Результаты проведенного исследования

Первой частью исследования по определению чувствительности метода было определение минимального весового содержания магнитной фазы в ферритовой смеси, при которой метод может быть применен.

Подготовленные образцы были подвергнуты РФА анализу. Результаты анализа не смешанных образцов показало 100-процентное содержание $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$ фазы для литий-цинкового феррита, 100-процентное содержание LiFe_5O_8 фазы для пентаферрита лития и 100-процентное содержание $\text{Li}_{0.6}\text{Fe}_{2.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ фазы для литий-титанового феррита. Далее производился анализ смесей с помощью термомагнитометрического метода [6,10,11].

В результате термомагнитометрического анализа были получены ТГ/ДТГ кривые. На рисунках 8-11 представлены результаты ТГ/ДТГ измерений литий-цинкового феррита с различными весовыми содержаниями в смеси с Fe_2O_3 . Как видно на рисунке 8, фазовый магнитный переход произошел при температуре, соответствующей точке Кюри для $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$ [14]. Высота скачка для чистого литиевого феррита равна 0.324 процента и максимальна для ТГ кривых изображенных на рисунках 8-11. На рисунках 9-11 заметно уменьшение высоты скачка с уменьшением содержания магнитной фазы. Наименьшая высота скачка равна 0.003 процента для смеси с 2-хпроцентным содержанием $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$. На рисунках легко можно оценить высоту, полуширину и положение кривой ДТГ. Количественное содержание фаз в образце можно определить по значению площадей пиков ДТГ. [6,10] Данные о весовых скачках и температурах Кюри сведены в таблицу 1.

Таблица 1 – Параметры магнитного фазового перехода для $\text{Li}_{0,4}\text{Fe}_{2,4}\text{Zn}_{0,2}\text{O}_4+\text{Fe}_2\text{O}_3$

Содержание фазы $\text{Li}_{0,4}\text{Fe}_{2,4}\text{Zn}_{0,2}\text{O}_4$ в смеси (%)	Весовой скачок, Δm (%)	Температура Кюри, T_c (°C)
100	0,324	476,2
6	0,01	486,4
4	0,01	478,3
2	0,003	486,4

На рисунках 12-15 изображены ТГ и ДТГ кривые для образцов $\text{LiFe}_5\text{O}_8+\text{Al}_2\text{O}_3$. Для чистого литиевого феррита при термическом анализе фазовый переход произошел при температуре 625.3 °C, соответствующей точке Кюри для LiFe_5O_8 [15-16]. Для образцов представленных на рисунках 12-15 максимальный весовой скачок на ТГ кривой равен 0.353 процента. Высота весового скачка уменьшается с уменьшением содержания магнитной фазы в смеси компонентов. Наименьшая высота скачка на ТГ кривой равна 0.0008 процента для образца с содержанием LiFe_5O_8 фазы в 0.5 процентов. Данные о весовых скачка и температурах Кюри сведены в таблицу 2.

Таблица 2 - Параметры магнитного фазового перехода для $\text{LiFe}_5\text{O}_8+\text{Al}_2\text{O}_3$

Содержание фазы LiFe_5O_8 в смеси (%)	Весовой скачок, Δm (%)	Температура Кюри, T_c (°C)
100	0,347	625,3
2	0,0016	618,9
1	0,0041	616,6
0,5	0,0008	617,6

На рентгенограммах (рисунок 16) видно несущественный рост интенсивности для трех основных рефлексов пентаферрита лития.

Второй частью исследования по определению чувствительности метода было определение зависимости чувствительности от намагниченности ферритовой смеси.

Были исследованы литиевые ферриты со 100-процентным содержанием фазы LiFe_5O_8 для пентаферрита лития, $\text{Li}_{0,6}\text{Fe}_{2,2}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_4$ для одного образца литий-титанового феррита и $\text{Li}_{0,75}\text{Fe}_{1,75}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_4$ для другого образца литий-титанового феррита.

На рисунках 17-19 представлены ТГ/ДТГ кривые для исследуемых образцов. Видно, что фазовый переход расположен в области температуры Кюри, значения которых представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Характеристики литиевых ферритов

Состав	M_s , Гс	T_c , °С	Δm , %
$LiFe_5O_8$	310	631	0.42
$Li_{0.6}Fe_{2.2}Ti_{0.2}O_4$	210	534	0.36
$Li_{0.75}Fe_{1.75}Ti_{0.5}O_4$	120	374	0.24

Анализ литературы показал, что увеличение содержания ионов титана в литиевом феррите приводит к уменьшению температуры Кюри и удельной намагниченности литий-титановых ферритов. [17-18] Результаты измерений намагниченности насыщения исследуемых образцов приблизительно равны литературным данным по литий-замещенным ферритам.

Была определена зависимость высоты весового скачка от намагниченности ферритов, представленная на рисунке 20. Как видно, с уменьшением намагниченности литиевых ферритов уменьшается высота весового скачка на ТГ кривой. Погрешность измерения была рассчитана по пяти образцам и составила около 7 процентов.

Таким образом, результаты исследования показали линейную зависимость высоты весового скачка от намагниченности ферритов. В дальнейшем требуется продолжать данную работу с целью увеличения точек для данной зависимости и уменьшения погрешности эксперимента.