УДК 621.355

КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ЛИТИЙ-ЦИНКОВЫХ ФЕРРИТОВ

Суржиков А. П., Притулов А. М., Лысенко Е. Н., Власов В. А., Васендина Е. А.

[1]*ГОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, Россия (634050, Томск, ул. Ленина, 30), e-mail: lysenkoen@tpu.ru*

В настоящей работе рассматриваются с помощью метода ренгенофазового (РФА) анализа результаты кинетических изменений концентрации исходных компонентов Li_2CO_3-ZnO-Fe_2O_3 при радиационно-термическом (РТ) синтезе. Исходный состав реакционных смесей соответствовал стехиометрическим формулам шпинели: $Li_{0.5(1-x)}Zn_xFe_{2.5-0.5x}O_4$, где x = 0,2; 0,4; 0,6. Радиационно-термический синтез осуществлялся нагревом реакционной смеси пучком ускоренных электронов с энергией 2,4 МэВ. Для выявления радиационных эффектов при кинетических преобразованиях фазового состава проведены аналогичные исследования при термическом обжиге в печи. Температуры обжига равнялись 600 °С, 700 °С и 750 °С, предельная длительность обжига составляла 120 мин. Анализ кинетических закономерностей расхода реагентов показал наличие радиационного эффекта интенсификации процесса ферритообразования в системе Li_2CO_3-ZnO-Fe_2O_3. Радиационный эффект наиболее сильно проявляется на начальном этапе при формировании фаз моноферрита лития. Воздействие электронного пучка увеличивает также скорость диффузионного взаимодействия промежуточных фаз на стадии образования конечного продукта.

Ключевые слова: литий-цинковый феррит, твердофазный синтез, электронный пучок, радиационно-термический нагрев.

KINETIC ANALYSIS OF RADIATION-THERMAL SYNTHESIS OF LITHIUM-ZINC FERRITES

Surzhikov A. P., Pritulov A. M., Lysenko E. N., Vlasov V. A., Vasendina E. A.

[1]*Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia (634050, Tomsk, Lenin Avenue, 30), e-mail: lysenkoen@tpu.ru*

In this paper the kinetic changes in the phase composition of the Li_2CO_3–Fe_2O_3–ZnO system at the radiation-thermal (RT) synthesis are investigated by the methods of x-ray phase (XRD). The initial reaction mixture components were in the ratio corresponding to the stoichiometric spinel formulas: $Li_{0.5\,(1-x)}Zn_xFe_{2.5-0.5x}O_4$, where x = 0.2, 0.4, 0.6. The radiation-thermal synthesis was performed by thermal heating of mixture reagents in a furnace and heating of the mixture upon exposure to high-power beam of accelerated electrons with energy of 2.4 MeV. The anneal temperatures were 600°C, 700°C и 750°C, maximum anneal duration was 120 min. The presence of radiation effect in intensification process of Li_2CO_3-ZnO-Fe_2O_3 ferrite formation was established by analysis of the reagent concentration kinetics. The radiative effect of synthesis intensification is most strongly manifested in the initial stage of forming lithium monoferrite phases. The rate of diffusion interaction of intermediate phases also increases upon exposure to the electron beam in the stage of end-product formation.

Keywords: lithium-zinc ferrite, solid-state synthesis, electron beam, radiation-thermal annealing.

Введение

Твердофазный синтез является основным методом серийного производства микроволновых ферритов. Однако в классическом исполнении эффективность данного метода резко снижается при изготовлении многокомпонентных ферритовых порошков.

В [3, 4] показано, что эффективным способом интенсификации твердофазных взаимодействий является разогрев материалов воздействием на них мощного потока ускоренных электронов. Этот метод получил название радиационно-термического (РТ), поскольку сочетает одновременное действие теплового и радиационного факторов.

Преимущество данного способа нагрева заключаются в быстроте и низкой инерционности разогрева материалов, отсутствием контакта нагреваемого тела и нагревателя, однородность нагрева материала по всему объему. При электронном облучении, в отличие от микроволнового воздействия, диэлектрические свойства материалов не имеют значения.

Эффективность РТ метода применительно к синтезу соединений лития была установлена в работах [5-8]. В результате исследований по радиационно-термическому синтезу пентаферрита лития из простых двойных систем Li_2CO_3 - Fe_2O_3, проведенных в работе [5], было установлено значительное увеличение реактивности твердофазной системы в интервале температур (600–800) °С. В работах [6-8] методами рентгенофазового и термического анализов исследовано твердофазное взаимодействие в тройной системе Li_2CO_3-Fe_2O_3-ZnO при нагреве смеси реагентов пучком ускоренных электронов.

В настоящей работе представлены результаты кинетических преобразований фазового состава в тройной системе Li_2CO_3-Fe_2O_3-ZnO после Т и РТ обжига реакционных смесей при температурах 600 °С, 700 °С и 750 °С. При выборе объекта исследования учитывалось, что легированные литиевые ферриты являются важным материалом современной микроволновой техники [2].

Методика эксперимента

Исходными реагентами для синтеза образцов служили промышленные порошки Fe_2O_3, Li_2CO_3, ZnO, которые предварительно просушивались и смешивались в агатовой ступке. Затем образцы компактировались односторонним холодным прессованием под давлением 200 МПа в виде таблеток диаметром 15 мм и толщиной 2 мм. Далее образцы были разделены на две партии для исследований процессов синтеза при термических и радиационно-термических обжигах.

Термический обжиг образцов осуществлялся в печи сопротивления. Радиационно-термический обжиг образцов проводился на импульсном ускорителе электронов ИЛУ-6 (Институт ядерной физики СО РАН, г. Новосибирск, Россия). 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 осуществлялись за счет энергии тормозящихся электронов, без привлечения сторонних источников теплоты. Длительности неизотермических стадий (разогрев и охлаждение) не превышали 3-х мин.

Рентгенофазовый анализ проводился на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA с полупроводниковым Si (Li) Пельтье детектором на Cuk_{α}-излучении. Измерения дифрактограмм осуществлялись в диапазоне $2\theta = (10 – 140)^0$ при скорости сканирования 0,02 °/с. Идентификация фаз проводилась с использованием порошковой базы данных PDF-4 Международного центра дифракционных данных (ICDD). Полученные рентгенограммы обрабатывались методом полнопрофильного анализа с использованием программного комплекса *Powder Cell* 2.5.

Для анализа состава шпинельных фаз в синтезированных образцах в программу полнопрофильного анализа закладывался дискретный набор фаз литий-цинковых ферритов с x_{Zn}=0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8. Данный набор фаз имитировал квазинепрерывное распределение шпинельных фаз типа $Li_{0.5(1-x)}Zn_xFe_{2.5-0.5x}O_4$, которые могли образоваться в разных участках порошковой смеси в зоне зондирования рентгеновского луча. При необходимости, дискретное распределение расширялось за счет включения фаз частиц исходных компонентов.

Экспериментальные результаты

Результаты ренгенофазового анализа показали, что после Т обжига при 600 °С в составе фаз присутствуют небольшие количества чистого и слаболегированного пентаферрита лития $LiFe_5O_8$ так, что при времени обжига более 30 мин центр тяжести распределения смещается в сторону пониженных значений X_{Zn}. Общее количество шпинельной фазы невелико. Фазы, близкие по составу к моноферриту цинка, практически отсутствуют.

На самых ранних этапах РТ обжига резко возрастают количества фаз пентаферрита лития и фаз, близких по составу к моноферриту цинка. В результате, резко возрастает суммарное количество шпинельной фазы. Повышение температуры синтеза до 750 °С приводит к возрастанию количества фазы $LiFe_5O_8$ в термически синтезированных образцах, появлению и росту концентрации фаз, близких по составу к моноферриту цинка.

Синтез в электронном пучке приводит к качественно другому результату. Уже на ранних стадиях обжига центр фазового распределения соответствует составу, заданному по шихте.

По результатам РФА можно заключить, что в интервале температур 600 °С – 750 °С формирование шпинельных фаз литий-цинковых ферритов при обжиге смесей в пучке ускоренных электронов проходит со значительно более высокой скоростью, чем при традиционном термическом обжиге. При 600 °С изотермического обжига высокая скорость приводит к более высоким концентрациям фаз чистого и слаболегированного пентаферрита лития, а также к образованию фаз, близких по составу к моноферриту цинка. При 750 °С в условиях РТ обжига повышенная скорость приводит к образованию конечного продукта

твердофазной реакции – литий-цинкового феррита заданного состава с достаточно узким концентрационным разбросом.

Изменяющийся характер фазового состава смесей не позволяет прямым образом проследить и оценить радиационный эффект ускорения синтеза по кинетическим зависимостям выхода продукта реакции. Поэтому для этой цели следует использовать остаточное содержание исходных компонентов на данный момент времени как более корректную интегральную меру активности протекания твердофазной реакции. В качестве такой меры мы выбрали степень превращения исходных реагентов α, где $\alpha=1-C(t)/C_0$; C_0 – исходная концентрация оксида в смеси, C(t) – концентрация оксида на текущий момент времени.

На рис. 1 представлены кинетические зависимости степени превращения α для компонентов ZnO и Fe_2O_3 реакционной смеси Li_2CO_3-ZnO-Fe_2O_3 с X_{Zn}=0,4. Зависимости для Fe_2O_3 и ZnO представляют суперпозицию быстрой начальной и медленной линейной стадий процесса расхода оксидов при всех температурах РТ ферритизации. При температурах 700 °C и 750 °C РТ обжига быстрая стадия проходит, в основном, на участке неизотермического разогрева смеси. Из рис. 1 видно, что основной расход реагентов осуществляется на быстрой начальной ($t \leq 30$ мин) стадии обжига, включая неизотермический разогрев смеси. Именно на этой стадии обжига сильнее всего проявляется радиационный эффект интенсификации фазообразования. Наличие двух стадий указывает на два доминирующих процесса образования шпинельных фаз. Если учесть, что при разогреве смеси Li_2CO_3-Fe_2O_3 (1:5) электронным пучком резко возрастает начальная скорость синтеза пентаферрита лития [5], то начальную стадию можно связать с образованием чистых и слаболегированных цинком фаз пентаферрита лития. На медленной стадии происходит обогащение фаз пентаферрита лития цинком, а также реакции между первоначально образованными фазами. В результате, формируются наблюдаемые твердые растворы литиевого и цинкового моноферритов.

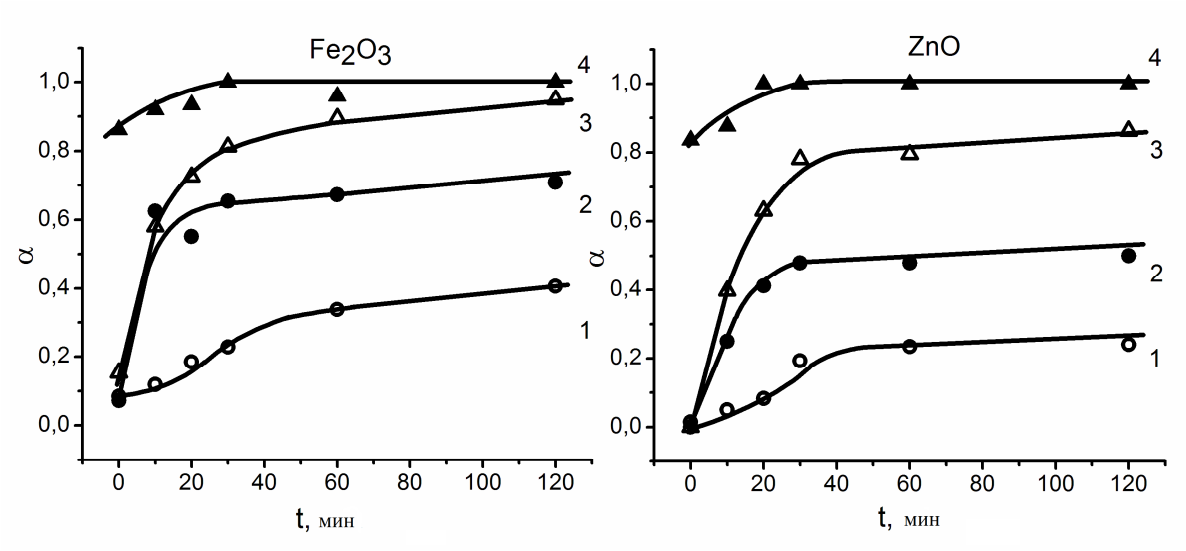

Рис. 1. Кинетические зависимости степени превращения реагентов в системе Li_2CO_3-ZnO-Fe_2O_3 (X_{Zn}=0,4) при Т (кривые 1 и 3) и РТ (кривые 2 и 4) обжиге при температуре 600 °С (кривые 1 и 2) and 750 °С (кривые 3 и 4)

Т.о., кинетические закономерности расхода реагентов наглядно демонстрируют радиационный эффект интенсификации ферритообразования в системе Li_2CO_3-ZnO-Fe_2O_3. С повышением температуры величина эффекта уменьшается (на завершающих стадиях обжига), поскольку «термический» расход реагентов «догоняет» ранее завершенный расход оксидов при РТ обжиге.

Полученные в работе кинетические зависимости расхода реагентов не могут быть обработаны в рамках существующих моделей твердофазных реакций, поскольку исходные компоненты могут одновременно участвовать в нескольких реакциях фазообразования. Однако с позиций формально-кинетического анализа по данным зависимостям можно осуществить количественную оценку величины радиационного эффекта на начальной стадии реакции синтеза.

Для этого, следуя подходу, изложенному в работе [1], был осуществлен подбор аппроксимирующих зависимостей $\alpha=f(\tau)$. Оказалось, что практически все кинетические зависимости описываются уравнением:

$$\alpha_i = \tau_i^* / (a_1 * \tau_i^* + b_1)$$

где α_i – степень превращения, $\tau_i^* = \tau_i + \tau_0$ - приведенное время обжига, τ_i– реальная продолжительность процесса, τ_0 – поправка, учитывающая неизотермичность начальной стадии реакции, a_1, b_1 – постоянные коэффициенты.

Дифференцированием формулы легко показать, что коэффициент b_1 обратно пропорционален начальной скорости синтеза: $(\partial\alpha/\partial\tau^*)_{\tau\to 0}=1/b_1$.

Аппроксимация экспериментальных зависимостей позволила установить значения параметра $1/b_1$, т.е. значения начальных скоростей расхода компонентов. Значения скоростей, а также поправки на неизотермичность τ_0 приведены в табл. 1. Поправки τ_0 характеризуют эффективность реакции на стадии разогрева образцов до температуры изотермического обжига.

Таблица 1. Значения начальных скоростей расхода реагентов (υ_0) и поправки на неизотермичность (τ_0)

Смесь		Li_2CO_3-ZnO-Fe_2O_3			
Реагент		Fe_2O_3		ZnO	
T,°C	Режим	τ_0, мин	υ_0*100, мин$^{-1}$	τ_0, мин	υ_0*100, мин$^{-1}$
600	T	-12,7	1,13	-23	0,5
	PT	2,9	9,52	1,5	3,6
700	T	2,2	3,9	1,67	2,7
	PT	4,2	27,3	2,25	18,3
750	T	0,26	10,6	0	5,5
	PT	17,9	41,7	18,8	30,3

Из данных табл. 1 следует, что независимо от вида обжига повышение температуры интенсифицирует процесс твердофазного синтеза. По литий-цинковой системе наглядно виден радиационный эффект, заключающийся в более чем в 4-х кратном возрастании начального расхода реагентов, и, следовательно, начальной скорости реакций синтеза в условиях PT обжига. Сравнение параметров τ_0 также свидетельствует о существенно более высокой эффективности расхода реагентов на стадии разогрева образцов.

Построением начальных скоростей в аррениусовских координатах были определены эффективные энергии активации процесса расхода реагентов и предэкспоненциальные множители, приведенные в виде формул в табл. 2.

Таблица 2. Температурные зависимости начальных скоростей расхода реагентов при термическом и радиационно-термическом режимах обжига реакционных смесей

Смесь	Li_2CO_3-ZnO-Fe_2O_3	
Реагент	Fe_2O_3	ZnO

Режим		
T	$V_T=2{,}55\cdot 10^4\cdot e^{-106/RT}$	$V_T=5{,}58\cdot 10^4\cdot e^{-128/RT}$
PT	$V_{PT}=0{,}22\cdot 10^4\cdot e^{-79/RT}$	$V_{PT}=9{,}87\cdot 10^4\cdot e^{-117/RT}$

Данные таблицы 2 указывают на то, что возрастание начальной скорости ферритизации в условиях мощного электронного облучения обусловлено существенным снижением эффективной энергии активации процесса на начальной стадии реакции синтеза.

Понижение эффективной энергии активации при радиационно-термическом синтезе можно объяснить кратковременным понижением заряда многозарядных катионов (Fe^{3+}) вследствие создания в материале большой концентрации свободных электронов, что обуславливает повышение подвижности ионов и ускорение реакции в целом. Поскольку катионы Li^+ относятся к ионам постоянной валентности, то трудно ожидать понижения их заряда даже при наличии сверхравновесной концентрации свободных электронов. Поэтому предложенный механизм радиационной интенсификации может проявиться только при условии, когда начальную стадию синтеза лимитирует диффузия многозарядных катионов Fe^{3+}.

Заключение

1. В системе Li_2CO_3-Fe_2O_3-ZnO первичным доминирующим процессом фазообразования является разложение карбоната лития с выделением CO_2 и образованием чистой и слаболегированной цинком фазы пентаферрита лития $LiFe_5O_8$. Радиационный эффект интенсификации твердофазных процессов наиболее сильно проявляется на данной стадии синтеза.
2. На последующих стадиях обжига процесс синтеза проходит через образование промежуточных шпинельных фаз $Li_{0.5(1-x)}Zn_xFe_{2.5-0.5x}O_4$ ($0 \le x \le 1$). Формирование конечного продукта осуществляется в результате диффузионного взаимодействия фаз с различным x. Воздействие электронного пучка увеличивает скорость такого взаимодействия.
3. Вероятной причиной высокой эффективности PT синтеза может служить локальный перегрев межфазных границ за счет безызлучательной аннигиляции возбуждений электронной подсистемы, генерируемых излучением, на границах раздела фаз, и динамическим понижением заряда ионов Fe^{3+} при кратковременной локализации инжектируемых электронов.

Работа проведена в рамках реализации федеральной целевой программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007–2013 годы" ГК № 16.513.11.3074

Список литературы

1. Олейников П. Н., Муравьева Г. П., Олейников Н. Н. Влияние параметров реальной структуры гематита на кинетику ферритообразования в системе Li_2O-Fe_2O_3 // Изв. АН СССР. Неорган. Материалы. – 1995. –Т. 31, N12.– С. 1572-1576.
2. Baba P. D., Argentina G. M., Courtney W. E., Dionne G. F., Temme D. H. Fabrication and properties of microwave lithium ferrites. // IEEE Trans. Magn. – 1972. – V. 8. – P.83-94.
3. Lyakhov N. Z., Boldyrev V. V., Voronin A. P., Gribkov O. S., Bochkarev L. G., Rusakov S. V., Auslender V. L. Electron beam stimulated chemical reaction in solids. // J. Therm. Anal. Calorim. – 1995. – Vol. 43. – P. 21-31.
4. Surzhikov A.P., Pritulov A.M., Ivanov Y.F., Shabardin R.S., Usmanov R.U., Electron-microscopic study of morphology and phase composition of lithium-titanium ferrites. // J. Russian Physics. – 2001. – V.44. – P.420-423.
5. Surzhikov A. P., Pritulov A. M., Lysenko E. N., Sokolovskiy A. N., Vlasov V. A., Vasendina E. A. Calorimetric investigation of radiation-thermal synthesized lithium pentaferrite // J. Therm. Anal. Calorim. – 2010. – V. 101. – P.11-13.
6. Surzhikov A. P., Lysenko E. N., Vasendina E. A., Sokolovskii A. N., Vlasov V. A. and Pritulov A. M. Thermogravimetric investigation of the effect of annealing conditions on the soft ferrite phase homogeneity // J. Therm. Anal. Calorim. – 2011. – V 104, N 2. – P.613-617.
7. Surzhikov A. P., Pritulov A. M. , Lysenko E. N. , Sokolovsky A. N. , Vlasov V. A., Vasendina E. A. Influence of solid-phase ferritization method on phase composition of lithium-zinc ferrites with various concentration of zinc // J. Therm. Anal. Calorim. – 2011. – Online. Mode of access: http://www.springerlink.com/content/r147j67k4w275684/ [9710-2011].
8. Surzhikov A. P., Pritulov A. M. , Lysenko E. N. , Sokolovsky A. N. , Vlasov V. A., Vasendina E. A. Dependence of lithium–zinc ferrospinel phase composition on the duration of synthesis in an accelerated electron beam. // J. Therm. Anal. Calorim. – 2011. – Online. Mode of access: http://www.springerlink.com/content/15l8j6g6747n3424/ [15243-2011].

Рецензенты:

Анненков Юрий Михайлович, д.ф.-м.н., профессор кафедры электромеханических комплексов и материалов Энергетического института Национального исследовательского Томского политехнического университета, г. Томск.

Градобоев Александр Васильевич, д.т.н., профессор кафедры естественнонаучного образования Юргинского технологического института Национального исследовательского Томского политехнического университета, г. Томск.