Бусурин Сергей Михайлович. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез ферритов в электрическом поле : диссертация ... кандидата физико-математических наук : 01.04.17.- Черноголовка, 2007.- 187 с.: ил. РГБ ОД, 61 07-1/1112

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ИНСТИТУТ СТРУКТУРНОЙ МАКРОКИНЕТИКИ И ПРОБЛЕМ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

На правах рукописи

Бусурин Сергей Михайлович

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ФЕРРИТОВ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Специальность 01.04.17-химическая физика, в том числе физика горения и взрыва

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научные руководители: Доктор физико-математических наук

Морозов Ю.Г. Доктор химических наук Кузнецов М.В.

Черноголовка - 2007

СОДЕРЖАНИЕ

і ВВЕДЕНИЕ

Глава 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1. Структура и свойства ферритов
2. Магнитомягкий феррит марганца
3. Магнитожесткий гексаферрит бария
4. Методы получения ферритов

' 1.3 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) -

метод получения функциональных оксидных материалов

1. Краткая характеристика СВС
2. СВС сложных оксидов
3. СВС ферритов
4. Магнитомягкие ферриты, полученные методом СВС
5. СВС магнитожестких ферритов и модификация их свойств при синтезе горением

1.4 Применение электрических полей в процессах СВС

1. Электротепловой взрыв
2. Метод FACS
3. Теоретические исследования воздействия электрических полей на процессы СВС
4. Нетепловое воздействие электрического поля на процессы СВС
5. Постановка задачи

Глава 2 ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

1. Анализ и подбор исходных реагентов
2. Методика проведения СВС ферритов в электрическом поле
3. Методика исследования ионной структуры волны горения
4. Методики анализа продуктов синтеза
5. Методика проведения модельного эксперимента по исследованию разложения перхлоратов в электрическом поле

Глава З СВС ФЕРРИТА МАРГАНЦА В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

1. Анализ экспериментальных систем и механизм синтеза MnFe204
2. Подбор составов и обоснование выбора схемы синтеза
3. Влияние исходных факторов на параметры процесса СВС
4. Анализ фазового состава и физико-химических характеристик продуктов СВС
   1. СВС MnFe204 в электрическом поле
      1. Влияние электрического поля на скорость и температуру горения
      2. Влияние электрического поля на магнитные свойства продукта СВС MnFe204
      3. О возможных механизмах влияния электрического поля на СВС **MnFe**204

Глава 4 СВС ГЕКСАФЕРРИТА БАРИЯ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

1. Влияние электрического поля на механизм взаимодействия компонентов в системе Ba02-Fe
2. Влияние электрического поля на горение ферритообразующих систем Ba02-Fe-Fe203-NaC104
3. Параметры процесса СВС в постоянном электрическом поле
4. Фазовый состав продуктов синтеза и механизм взаимодействия компонентов
5. Магнитные характеристики BaFe12019, синтезированного в присутствии внешних электрических полей Глава 5 ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВЛИЯНИЯ ПОСТОЯННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА СВС ФЕРРИТНЫХ СИСТЕМ
6. Разложение перхлората натрия в электрическом поле
7. Окисление порошка металлического железа в электрическом поле
8. Влияние электрического поля на твердофазное взаимодействие в волне горения
9. Особенности ионной структуры ферритообразующих процессов СВС

металлов 147

1. Сравнительный анализ роли различных механизмов влияния электрического поля на СВ С ферритовых систем 154
2. Основы электронной технологии процессов СВС 156

ВЫВОДЫ 164

і

ЛИТЕРАТУРА 168

ВВЕДЕНИЕ

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) является одним из перспективных направлений в области разработки и получения новых материалов /1/. В настоящее время этот метод позволяет получать широкий спектр материалов, например, боридов, силицидов, интерметаллидов и др. Особо следует выделить класс функциональных оксидных материалов, полученных методом СВС: это оксиды системы Y-Cu-Ba-O, соединения на основе редкоземельных элементов, которые используются для создания твердотопливных электрохимических элементов, а также огнеупорные и ферритовые материалы.

Интенсивное развитие современного приборостроения способствует поиску новых материалов с заданными свойствами, а также улучшению и расширению свойств уже существующих. Ферриты (соединения на основе оксидов железа) являются полупроводниковыми магнитными материалами, которые нашли широкое применение в микроэлектронике, как альтернатива ферромагнитным металлам и сплавам.

Ферримагнитные материалы на основе шпинельного феррита марганца MnFe204 обладают целым комплексом интересных свойств. Так, например, Мп- Zn ферриты обладают низкими потерями на магнитный гистерезис в слабых полях, что позволяет применять их в аппаратуре связи, теле- и радиовещания. Феррит BaFe^Ojg - это перспективный магнитожесткий материал, на основе которого изготавливаются постоянные магниты. Они обладают чрезвычайно высокой коэрцитивной силой, имеют довольно большую величину остаточной магнитной индукции и относительно низкую намагниченность насыщения, что является важнейшим требованием, предъявляемым к свойствам постоянных магнитов. На их основе изготавливают детали трансформаторов и устройств записи информации.

В промышленных масштабах ферриты получают, в основном, с использованием обычной керамической технологии. Метод СВС позволяет

исключить самую энергоемкую и продолжительную стадию первичной ферритизации, когда порошки исходных компонентов спекают длительное время в печах электросопротивления.

Метод СВС основан на экзотермическом взаимодействии компонентов в режиме горения. Процесс протекает в тонком слое смеси исходных реагентов (волна горения) после локального инициирования реакции и самопроизвольно распространяется по всей реакционной системе благодаря тепло- и массопередаче от горячих продуктов к ненагретым компонентам /2/. Ввиду больших градиентов температур и концентраций процессы, происходящие в волне технологического горения, интересны и с точки зрения химической физики. Кроме необходимости понимания природы и механизмов явлений, приводящих к формированию продуктов синтеза, что позволяет прогнозировать их химический состав и свойства, важной является связь между откликом реагирующей системы на действие внешних факторов и свойствами получаемых продуктов. Технология СВС, благодаря простоте аппаратурного оформления, высокой производительности, небольшой энергоемкости, возможности проводить синтез при высоких температурах (труднодостижимых в других методах) позволяет модифицировать свойства материалов на стадии синтеза. Этого можно добиться как путем изменения химического состава шихты, так и посредством внешних воздействий на процесс синтеза, таких как изменение технологических параметров (температура и давление, состав окружающей газовой среды и пр.); механические воздействия (прессование, экструзия и пр.); применение различных физических воздействий (гравитационное поле, акустические поля и поля электромагнитной природы).

В данной работе изучается влияние электрического поля на процесс синтеза ферритов MnFe204 и BaFenOip методом СВС, а также на физико­химические свойства получаемых продуктов.

**к**

Основные результаты работы были представлены на следующих конференциях: VIII Всероссийское совещание по высокотемпературной химии силикатов и оксидов (2002 г., Санкт-Петербург); VII международныйсимпозиум по самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу (2003 г., Краков, Польша); I, II и III Всероссийская школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых (2003 г., 2004 г., 2005 г., Черноголовка); XIII Симпозиум по горению и взрыву (2005 г., Черноголовка); I Всероссийская школа-конференция Молодые ученые - Новой России. Фундаментальные исследования в области химии и инновационная деятельность (2005 г., Иваново); V Международная научная конференция “Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах” (2006 г., Томск); VIII Конференция Югославского материаловедческого сообщества Yucomat (2006 г., Герцег Нови, Черногория); Молодежная конференция по материаловедению Junior-EUROMAT (2006 г., Лозанна, Швейцария). А также опубликованы статьи по материалам диссертации в 10 научных журналах.

Выводы

1. Установлено, что электрическое поле влияет на разложение перхлората как на стадии плавления, так и на стадии разложения. Причем величина электрического поля имеет пороговое значение при *Е =* 109 кВ/м, до которого тепловыделение возрастает более чем в 2 раза, а время начала реакции увеличивается на ~30%. Указанные эффекты объясняются изменением в поведении ионного расплава под действием электрических полей и смещением равновесия в реакции диспропорционирования.
2. Рассмотрены возможные механизмы влияния электрического поля на окисление отдельной металлической частицы в волне горения. Показано, что в случае быстрого окисления на начальных стадиях в волне горения эффект поля довольно мал, так как внешнее электрическое поле существенно ниже внутреннего, вызванного двойным электрическим слоем. На стадии адсорбции поле способно влиять на концентрацию адсорбированных молекул кислорода, за счет его поляризации.
3. С учетом поведения горящих систем в электрическом поле изучена ионная структура волны горения модельных и рабочих ферритовых систем, содержащих железо (горючее) и твердые окислители (перхлораты/пероксиды) щелочных и щелочно-земельных металлов.
4. Показано, что при определенных допущениях применительно к узкому фронту реакции электрическое поле изменяет кинетику твердофазного взаимодействия ферритообразующих компонентов. Сравнение показало, что эти предположения согласуются с результатами проведенных исследований, как для модельных, так и для рабочих ферритовых систем.

ВЫВОДЫ

1. Впервые осуществлен самораспространяющийся высокотемператур­ный синтез (СВС) феррита марганца (MnFe204) в условиях воздействия постоянного бесконтактного электрического поля величиной от 0 до 220 кВ/м. Максимальная температура горения в системе оптимального состава (6 масс.% NaC104) возрастает до -15% при значениях поля 82- 136 кВ/м для случая распространения фронта в сторону положительного потенциала и при -190 кВ/м для противоположного направления приложения поля. Скорость горения при «отрицательных» значениях приложенного поля снижается на -18% при увеличении значений поля до -220 кВ/м, а при «положительных» значениях поля она имеет максимум при 136 кВ/м, который отличается на -53% от значения скорости в случае синтеза без приложения поля.
2. Установлено наличие стадийности при синтезе в ферритовой системе Mn-Fe-O. Причиной возникновения данного механизма является распад оксида марганца (IV) с потерей кислорода Мп02 *—\** Мп20з при достижении температур свыше 720 К. Установлено, что приложение полей даже небольшой величины (-60 кВ/м) вызывает замедление процессов, происходящих в системе после достижения характерной температуры, соответствующей смене стадий. А при «отрицательной» полярности те же значения приложенного поля приводят к замедлению еще до достижения характерной температуры, и явного разделения стадий при этом не происходит. Установлено, что под действием поля существенно меняется соотношение фаз в продукте горения системы Mn02-Fe: метастабильной (Mn-Fe)304 на -4% и FeO на -9%, а также увеличивается температура горения этой системы (максимум на -7%)
3. Впервые обнаружено изменение магнитных характеристик (удельной намагниченности насыщения ers и коэрцитивной силы #с) однофазного продукта СВС - MnFe204 в зависимости от величины электрического поля, приложенного в процессе синтеза. Причем изменение намагниченности насыщения *as* коррелирует со значениями температуры горения *Тс* при «отрицательных» значениях напряженности приложенного поля, а при «положительных» значениях поля происходит плавное ее увеличение на ~ 15%. Значения коэрцитивной силы #с также коррелируют с *Тс* только при «положительных» значениях приложенного поля, причем максимальное изменение #с имеет место при *Е* = 190 кВ/м, когда происходит снижение величины *Нс* на ~ 15%.
4. Впервые осуществлен процесс СВС гексаферрита бария BaFei20i9 в постоянном бесконтактном электрическом поле величиной от 0 до 220 кВ/м. Обнаружено, что приложенное электрическое поле немонотонным образом влияет на параметры горения системы Fe-Fe203-Ba02-NaC104, содержащей 12 и 34 масс.% Fe и 10 масс.% твердого окислителя NaC104. При горении системы с 12 масс.% Fe в электрическом поле максимальная температура горения возрастает на ~25% при значении поля свыше 190 кВ/м для любого направления его приложения. Скорость горения в «отрицательных» полях ведет себя симбатно с температурой горения, в то время как в «положительных» полях наблюдается обратный эффект.
5. С помощью модельной системы Ba02-Fe изучен механизм взаимодействия ферритообразующих компонентов в волне горения. Показано, что реакция протекает с участием жидкой фазы, при этом электрическое поле изменяет соотношение образующихся фаз в продукте синтеза. После приложения поля основными фазами продукта взаимодействия являлись метастабильный BaFeOj.x и Fe. Показано, что электрическое поле величиной 220 кВ/м изменяет кинетику твердофазного взаимодействия ферритообразующих компонентов.
6. Изучено изменение фазового состава под действием приложенного поля в рабочих системах при синтезе гексаферрита бария. В системе с содержанием 12 масс.% Fe был получен продукт СВС, основой фазой которого являлся BaFe120i9. В случае приложении поля от 0 до 220 кВ/м в процессе СВС в этой системе содержание оксидов Fe203 и Fe304 в продукте горения существенно увеличивается с увеличением значения поля при любой полярности. После синтеза в поле микроструктура продукта СВС представляет собой частицы игольчатой формы толщиной менее 1 мкм и сплавленные округлые частицы. При этом изменение магнитных свойств продуктов синтеза объясняется существенными различиями в их микроструктуре и фазовом составе, сформированных при различных значениях напряженности приложенного в процессе синтеза поля.
7. Рассмотрены физические и химические аспекты воздействия электрического поля на различные процессы, которые в совокупности составляют комплексный процесс СВС при синтезе ферритов. В частности, впервые установлено, что электрическое поле влияет на термолиз перхлората натрия, как на стадии его плавления, так и на стадии собственно распада. Величина электрического поля имеет пороговое значение (109 кВ/м), до которого относительное тепловыделение процесса возрастает более чем в 2 раза, а время начала реакции увеличивается на =30%, а после достижения порогового значения *Е =* 109 кВ/м - данные характеристики ведут себя немонотонным образом.
8. Впервые исследована ионная структура волны горения в ферритообразующих системах. С учетом этого показано, что наиболее сильное воздействие электрического поля на процессы СВС будет иметь место именно при использовании перхлората натрия в качестве одного из компонентов реакционной смеси. Исследованы возможные механизмы влияния электрического поля на высокотемпературное окисление отдельной частицы порошка Fe и на высокотемпературное твердофазное взаимодействие ферритообразующих оксидов. Показано, что в случае быстрого окисления поверхности частицы эффект поля мал, так как внешнее

электрическое поле существенно ниже внутреннего. Установлено, что при определенных условиях приложение электрического поля способно увеличивать толщину слоя образующегося продукта.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Шкиро М.В.* Способ синтеза тугоплавких неорганических соединений. - Авт. свид. № 255221, 1967, заявка № 1170735. Бюл. изобр., 1971, №10.
2. *Merzhanov A.G.* The Chemistry of Self-Propagating High-Temperature Synthesis // J. Mater. Chem. 2004, v. 14, pp. 1779-1786.
3. *Левин Б.Е., Третьяков Ю.Д., Летюк Л.М.* Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. - М.: Металлургия, 1979. - 470 с.
4. *Ситидзе Ю., СатоХ.* Ферриты. - М.: Мир, 1964. - 408 с.
5. Зиновик М.А., Зиновик Е.В. О природе спонтанной и квадратной петель магнитного гистерезиса ферритов // Неорганические материалы. 2004, т. 40, №5, с. 617-624.
6. *Смит Я., ВейнХ.* Ферриты. - М.: ИЛ, 1962. - 504 с.
7. *Krupicka S., Novak P.* Oxide spinels // Ferromagnetic materials. Vol. 3. - Amsterdam, 1982.-pp. 189-304.
8. *Пащенко В.П., Konaee A.B., Бровкина Г.Т., Прокопенко А.К., Клочай И.Ф.* Структура и свойства марганец-цинковых ферритов // Неорганические Материалы. 1985, т. 21, № 10, с. 1773-1777.
9. *Башкиров Ш.Ш., Либерман А.Б., Рыжиков А.П., Синявский В.И, Аминов Т.Г., Исхаков Р.А.* Ферритизированные порошки марганец-цинковых ферритов // Порошковая металлургия. 1977, № 4(172), с. 59-73.
10. *Рабкин Л.И., Соскин Л.А., Эпштейн Б.Ш.* Ферриты. - Л.: Энергия, 1968.-384 с.
11. *Летюк Л.М., Балбашов А.М., Крутогин Д.Г.,Гончар А.В., Кудряшкин И.Г., Салдугей А.М.* Технология производства материалов магнитоэлектроники. - М.: Металлургия, 1994. - 416 с.
12. *Варшавский М.Т.* Дефектность структуры и физико-химические свойства феррошпинелей. - М.: Наука, 1988. - 244 с.
13. *Bonsdorf G., Schafer K., Teske K., Langbein H., Ullmann H.* Stability Region and Oxygen Stoichiometry of Manganese Ferrite // Solid State Ionics. 1998, v. 110, N. 1-2, pp. 73-82.
14. *Rana M.U., Misbah-ul-Islam, Abbas T.* Magnetic interactions in Cu- substituted manganese ferrites // Solid State Communications. 2003, v. 126, pp. 129- 133.
15. *Зиновик E.B., Зиновик M.A.* Фазовые превращения при восстановлении твердых растворов со структурой шпинели в системе Cu-Mn-Fe-О // Неорганические Материалы. 2005, т. 41, № 3, с. 332-338.