

УДК 541.18.053 + 541.28 + 548.4 + 549.731

Исследование реакционной способности механически активированных оксидов металлов при радиационно-термическом синтезе Ni–Zn феррита*

М. А. МИХАЙЛЕНКО¹, У. В. АНЧАРОВА¹, Е. А. ШТАРКЛЕВ², А. Ю. ВЛАСОВ², М. В. КОРОБЕЙНИКОВ², А. С. КОЗЛОВ³, А. К. ПЕТРОВ³, Б. П. ТОЛОЧКО^{1,2}, Н. З. ЛЯХОВ¹

¹Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, ул. Демакова, 18, Новосибирск 630128 (Россия)

E-mail: mikhailenko@solid.nsc.ru

²Институт ядерной физики РАН им. Г. И. Будкера Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 11, Новосибирск 630090 (Россия)

³Институт химической кинетики и горения Сибирского отделения РАН им. В. В. Воеводского, ул. Институтская, 3, Новосибирск 630090 (Россия)

Аннотация

Исследован радиационно-термический синтез феррита состава $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$. Проведен сравнительный анализ реакционной способности механически активированных смесей, полученных из товарных оксидов и наноксидов металлов. Показано, что для эффективного протекания реакции необходимо формирование механокомпозиата.

Ключевые слова: радиационно-термический синтез, ферриты, механокомпозит

ВВЕДЕНИЕ

Ферритовую керамику нано- и субмикронного размера обычно получают с использованием методов соосаждения и механохимической активации смесей оксидов с последующим отжигом [1]. Однако эти методы не всегда применимы на практике по ряду причин: различия в растворимости солей, загрязнение примесями осадителей, низкая реакционная способность при механохимическом синтезе и др. Кроме того, поскольку синтез ферритов интенсивно протекает при температурах выше температуры спекания, возможно спекание еще несформированных частиц.

Известный способ снижения температуры и увеличения скорости твердофазных реак-

ций – тщательное перемешивание реагентов, их интенсивное измельчение и увеличение дефектности твердого тела при механической активации [2]. Однако для классического керамического синтеза ферритов дефектность, создаваемая при механической активации, по видимому, несущественна, так как отжиг дефектов происходит до начала реакции.

Использование интенсивных электронных пучков обеспечивает новые условия для твердофазных реакций. Несмотря на отжиг радиационных дефектов при высоких температурах, процессы массопереноса в твердом теле ускоряются [3, 4]. Проходя через вещество, высокоэнергетические электроны вызывают ионизацию и порождают каскад вторичных электронов с энергиями порядка десятков электрон-вольт [5]. Последние активно взаимодействуют с веществом и тем самым формируют неравновесное состояние [6]. При возбуждении электронной подсистемы и после-

* Материалы IV Международной конференции “Фундаментальные основы механохимических технологий”, 25–28 июня 2013 г., Новосибирск

дующем распаде неравновесных состояний дефектообразование преимущественно реализуется за счет образования пар вакансия–междоузлие [7, 8]. Установлено, что ассоциаты точечных дефектов, а именно устойчивые дивакансии и неустойчивые короткоживущие пары, существенно ускоряют массоперенос в ионных кристаллах [9–11].

Известно, что реакции между двумя твердыми телами возможны только при наличии эффективного контакта, величина которого очень мала [12]. Один из способов повысить эффективную площадь контакта между реагентами – их предварительная совместная механическая активация, при которой в процессе соизмельчения и вторичной агрегации формируются механокомпозиты с хорошим контактом между реагентами [13].

Ранее уже проводились работы по радиационно-термическому синтезу (РТС) никельцинковых ферритов с использованием спрессованных таблеток и было показано ускоряющее влияние ионизирующего излучения на скорость диффузии в системах $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--ZnO}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--NiO}$ и $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{--ZnFe}_2\text{O}_4$ [14, 15]. Также известно, что предварительная совместная механическая активация способствует увеличению скорости радиационно-термического синтеза в системе $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--ZnO--Fe}_2\text{O}_3$ [16–19] и однородности получаемого феррита [19].

Поскольку РТС ферритов можно осуществлять с заметной скоростью при температурах ниже температуры термического спекания порошков оксидов, целесообразно исследовать свойства композитов, полученных при совместной механической активации смесей товарных оксидов и наночастиц оксидов в качестве исходных реагентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы оксиды Fe_2O_3 , NiO, ZnO квалификации “х. ч.”, которые предварительно подвергались термической обработке при 300 °С в течение 2 ч. Также использовались наноксиды металлов, полученные методом испарения на установке на основе ускорителя ЭЛВ-6 (ИЯФ СО РАН, Новосибирск) [20, 21]. Для получения наночастиц Fe_2O_3 металлы испаряли и затем окисляли кислоро-

дом. Наночастицы NiO и ZnO получали, подвергая испарению товарные оксиды металлов.

Реакционные смеси для проведения РТС получены методом совместной механической активации. Смесь, состоящую из 6.6 г Fe_2O_3 , 2.25 г NiO и 0.8 г ZnO, помещали в металлический реактор вместимостью 60 мл; далее в реактор добавляли 50 г мелющих тел – стальных шаров диаметром 0.3 см. Механическую активацию осуществляли с помощью вибрационной мельницы Spex-8000 (CertiPrep, США) циклами по 10 мин каждый для предотвращения нагревания реакционной смеси. Время механической активации составляло 20, 40 и 60 мин.

Размеры частиц определяли двумя методами: 1) оптическим с использованием прибора “Микросайзер-201А” (Россия) в виде взвеси в воде, приготовленной диспергированием смесей ультразвуком; 2) методом лазерной абляции на станции химико-физических и биологических исследований, использующей излучение лазера на свободных электронах Сибирского центра синхротронного и терагерцового излучения (СЦСТИ) ИЯФ СО РАН [22, 23].

Радиационно-термический синтез образцов проводили с использованием ускорителя ИЛУ-6 (ИЯФ СО РАН): энергия электронов 2.5 МэВ, плотность тока до 1. мкА/см² без компактирования реакционных смесей. Массу навески рассчитывали таким образом, чтобы поверхностная плотность не превышала 0.69 г/см². (Эта величина обеспечивает максимально равномерное поглощение энергии образцом.) Процесс РТС проводили следующим образом. Образцы реакционной смеси помещали в корундовый тигель, который закладывался в реактор. Температуру смеси контролировали с помощью термодпары (Pt–Pt–Rd), непосредственно погруженной в образец (максимально возможная измеряемая температура при кратковременном нагреве равна 1200–1300 °С). Скорость нагрева и термической стабилизации реакционных смесей регулировали с помощью программы, управляющей параметрами работы ускорителя; температуру и связь с ПК регистрировали с помощью блока FP-TC-120 (National Instruments, США).

Синтез проводился в следующих условиях:

1. Нагрев реакционной смеси до заданной температуры за 20 мин, последующее термостати-

рование в течение 20 мин. После прекращения электронно-лучевой обработки смесь охлаждалась естественным образом; на начальной стадии скорость охлаждения составляла 150–200 °С/мин.

2. Нагрев реакционной смеси со скоростью 20 °С/мин до 1200 °С; последующее охлаждение под действием пучка электронов со скоростью 20 °С/мин до 300–400 °С.

Степень превращения α реакционных смесей определяли из соотношения интегральной интенсивности рефлексов фазы ферритовой керамики и оксида железа, как наименее реакционно-способного компонента. Дифрактометрическое исследование проводили на канале № 4 ускорительного комплекса ВЭПП-3 (СЦСТИ ИЯФ СО РАН) [24].

Микроскопические исследования выполнялись с использованием техники сканирующей электронной микроскопии (S-3400N с приставкой-детектором дифракции обратнорассеянных электронов HKL Channel-5, HITACHI) и просвечивающей электронной микроскопии (JEM-2000 FX II, Jeol).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При механической активации товарных оксидов металлов образуется композит, не разрушающийся при ультразвуковой обработке. По данным светорассеяния, размеры агломератов не превышают 50 мкм. На кривой распределения по размерам имеются максимумы в 1, 2,5 и 10 мкм. По мере увеличения длительности механической активации частицы укрупняются, что свидетельствует о вторичной агрегации.

Анализ размеров отдельных частиц механокомпозитов проведен с использованием терагерцового излучения, которое позволяет проводить абляцию вещества без его деструкции, дополнительного измельчения и активации химических процессов. Установлено, что в образцах после 20, 40 и 60 мин обработки максимум распределения частиц по размерам приходится на интервал 30–100 нм (рис. 1).

После 40 мин механоактивации получена наиболее однородная смесь. Образец смеси, обработанной в течение 60 мин, содержит частицы с размером менее 30 нм, а в образце после 20 мин механоактивации преобладают

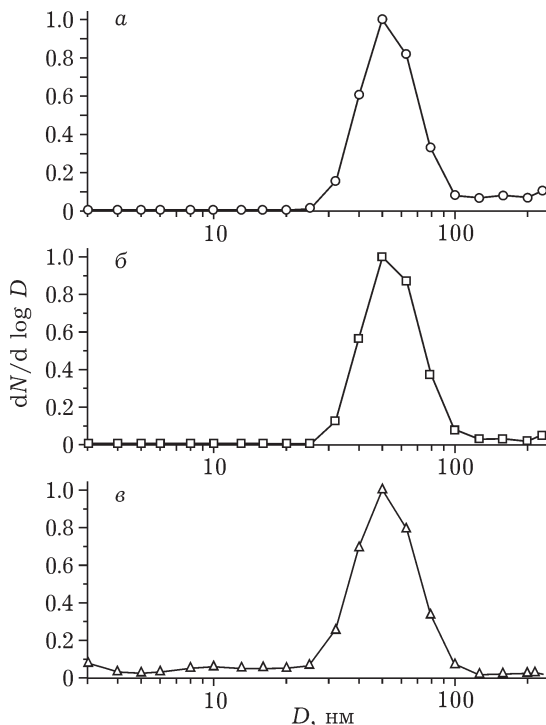


Рис. 1. Размеры частиц реакционных смесей, полученных совместной механической активацией товарных оксидов, определенные методом лазерной абляции. Время обработки, мин: 20 (а), 40 (б), 60 (в).

ют частицы с размерами более 100 нм. Пересчет распределения частиц по размерам на их массовую долю показывает, что 20 мин механоактивации недостаточно для эффективного измельчения образца. По этой причине эксперименты по РТС феррита с использованием реакционных смесей, полученных совместной механоактивацией товарных оксидов металлов в течение 20 мин, не проводились.

Смеси, полученные при обработке исходных реагентов в течение 40 и 60 мин, демонстрируют различную реакционную способность в процессе РТС. На рис. 2 приведены данные по степени превращения в координатах $\ln(\alpha/(1 - \alpha)) - 1000/T$. Видно, что для смесей товарных оксидов после 40 и 60 мин совместной механической активации эта зависимость носит линейный характер (экспериментальные точки 1, 2 и штриховые прямые, полученные аппроксимированием этих данных). Значения энергии активации процесса близки и составляют 8 кДж/(моль · К). Дополнительное ускорение процесса после достижения 800 °С, когда происходит наиболее интенсивная усадка образцов, связанная с

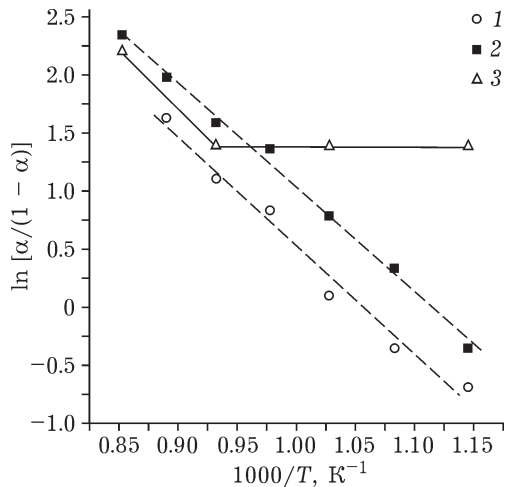


Рис. 2. Температурные зависимости превращения реакционных смесей после механической активации товарных оксидов (1, 2) и наноксидов металлов (3). Время активации, мин: 40 (1), 60 (2), 20 (3).

началом спекания реакционных смесей, не наблюдается.

Нами проведен сравнительный эксперимент с использованием в качестве исходных компонентов для образования композита наночастиц оксидов, полученных методом испарения. Размер исходных частиц наноксидов металлов меньше, чем размеры частиц в реакционных смесях после механической активации (см. рис. 1), благодаря чему возможно формирование механокомпозита при уменьшении времени совместной механической обработки (20 мин). Обнаружено, что при механохимической активации интенсивно протекает реакция синтеза ферритов (степень превращения ~50%), уже при температуре 600 °С степень превращения достигала 80% и оставалась практически неизменной вплоть до температуры РТС 800 °С (см. рис. 2, экспериментальные точки 3 и сплошная линия). С увеличением температуры до 900 °С степень превращения близка к таковой для смеси, полученной длительной совместной механохимической активацией товарных оксидов (60 мин). Таким образом, кратковременная механохимическая активация, даже с использованием наночастиц оксидов в качестве исходных реагентов, не обеспечивает формирования механокомпозита с эффективным контактом между частицами.

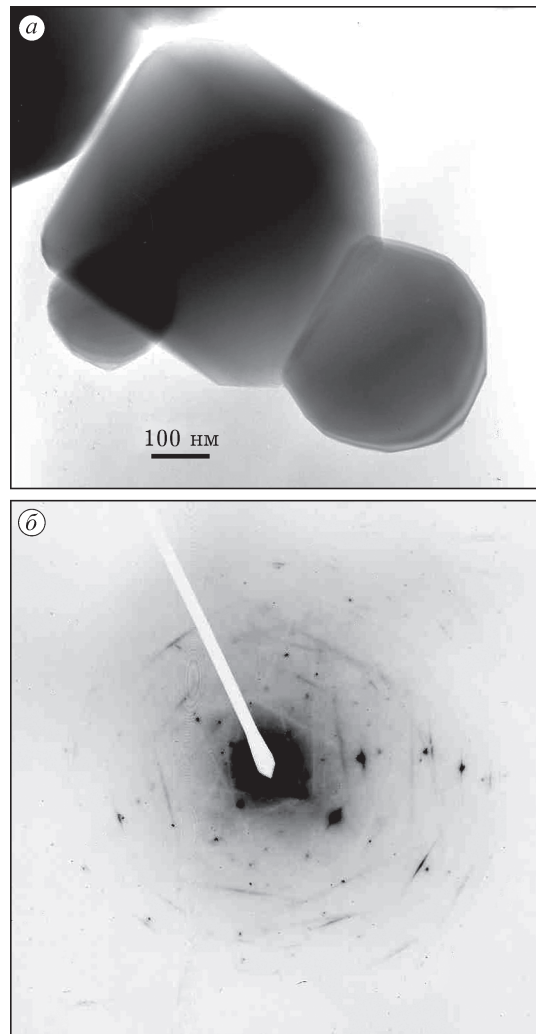


Рис. 3. Электронная микрофотография частиц феррита $\text{Ni}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (а) и картина электронной дифракции (б) после проведения синтеза в режиме медленного нагрева до 1200 °С.

О размерах агломератов с развитой зоной контакта между частицами можно судить по размерам частиц ферритов, синтезируемых из смесей, которые получены в ходе длительной совместной механической обработки. При проведении РТС в режиме медленного нагрева до 1200 °С формируются кристаллиты размерами 100–500 нм с выраженной огранкой и структурой, близкой к совершенной (рис. 3). Параметр элементарной ячейки $a = 8.3666 \text{ \AA}$, величина микродеформаций $e = 0.01\%$. Проведение РТС при температурах, значительно превышающих температуру спекания оксидов, не приводит к активному срастанию кристаллитов в образцах с высокой степенью превращения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показана возможность получения субмикронных кристаллов ферритов при РТС с использованием реакционных смесей, полученных длительной совместной механической обработкой. Роль механической активации заключается в дополнительном снижении температуры синтеза и формировании композита с развитой зоной контакта между реагентами. Использование в качестве исходных реагентов наночастиц оксидов для того, чтобы сократить длительность обработки при проведении РТС ферритов, не дает положительного результата: механокомпозиты с развитой зоной контакта между реагентами не формируются.

Работа выполнена с использованием ресурсов Сибирского центра синхротронного и терагерцового излучения ИЯФ СО РАН при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-03-01109-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Левин Б. Е., Третьяков Ю. Д., Летюк Л. М. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. Л.: Химия, 1987. 472 с.
- 2 Аввакумов Е. Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986. 305 с.
- 3 Lyakhov N. Z., Boldyrev V. V., Voronin A. P., Gribkov O. S., Bochkarev I. G., Rusakov S. V., Auslender V. L. // *J. Therm. Anal.* 1995. Vol. 43, No. 1. P. 21–31.
- 4 Boldyrev V. V., Voronin A. P., Gribkov O. S., Tkachenko E. V., Karagedov G. R., Yakobson B. I., Auslender V. L. // *Solid State Ionics*. 1989. Vol. 36, No. 1. P. 1–6.
- 5 Пикаев А. К. Современная радиационная химия. Основные положения: Экспериментальная техника и методы. М.: Наука, 1985. 375 с.
- 6 Степанов В. А. // *ЖТФ*. 1998. Т. 68, № 1. С. 67–72.
- 7 Лущик Ч. Б., Лущик А. Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. М.: Наука, 1989. 264 с.
- 8 Клиньгер М. И., Лущик Ч. Б., Машовец Т. В., Холодарь Г. А., Шейнкман М. К., Эланго М. А. // *Успехи физ. наук*. 1985. Т. 147, № 3. С. 523–558.
- 9 Анненков Ю. М. // *Изв. ТПУ*. 2006. Т. 309, № 3. С. 46–50.
- 10 Инденбом В. Л. // *Письма в ЖТФ*. 1979. Т. 5, № 8. С. 489–492.
- 11 Dienes G. I., Damask A. // *J. Appl. Phys.* 1958. Vol. 29, No. 12. P. 1713–1721.
- 12 *Reactivity of Solids: Past, Present and Future* / V. V. Boldyrev (Ed). Oxford: Blackwell Sci. Ltd., 1996. 320 p.
- 13 *Reactivity of Molecular Solids*. / V. V. Boldyrev and E. V. Boldyreva (Eds). NY: John Wiley & Sons Ltd, 1999. 328 p.
- 14 Бочкарев И. Г., Воронин А. П., Болдырев В. В. // *Докл. АН СССР*. 1988. Т. 303, № 1. С. 122–125.
- 15 Auslender V. L., Bochkarev I. G., Lyakhov N. Z., Voronin A. P., Boldyrev V. V. // *Solid State Ionics*. 1997. Vol. 101–103, No. 2. P. 489–493.
- 16 Суржиков А. П., Васендина Е. А., Лысенко Е. Н., Власов В. А. // *Изв. вузов. Физика*. 2013. Т. 56, № 1–2. С. 155–158.
- 17 Surzhikov A. P., Pritulov A. M., Lysenko E. N., Sokolovskii A. N., Vlasov V. A., Vasendina E. A. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2012. Vol. 109, No. 1. P. 63–67.
- 18 Суржиков А. П., Пritулов А. М., Шабардина Н. В., Шабардин Р. С., Усманов Р. У. // *Изв. вузов. Физика*. 2005. Т. 48, № 2. С. 184–188.
- 19 Суржиков А. П., Лысенко Е. Н., Власов В. А., Малышев А. В., Николаев Е. В. // *Изв. вузов. Физика*. 2013. Т. 56, № 6. P. 681–685.
- 20 Пат. 2426625 РФ, 2011.
- 21 Fadeev S. N., Golkovski M. G., Korchagin A. I., Kuksanov N. K., Lavruhin A. V., Petrov S. E., Salimov R. A., Vaisman A. F. // *Rad. Phys. and Chem.* 2000. Vol. 57, No. 3–6. P. 653–655.
- 22 Петров А. К., Козлов А. С., Тарабан М. Б., Горячковская Т. Н., Малышкин С. Б., Попик В. М., Пельтек С. Е. // *Докл. РАН*. 2005. Т. 404, № 5. С. 698–700.
- 23 Petrov A. K., Kozlov A. S., Malyshkin S. B., Taraban M. B., Popik V. M., Scheglov M. A., Goriachkovskaya T. N., Peltek S. E. // *Nucl. Inst. Phys. Res. Sect. A*. 2007. Vol. 575, No. 1. P. 68–71.
- 24 URL: <http://ssrc.inp.nsk.su/CKP/stations/passport/4/>