

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ИСХОДНЫХ РЕАГЕНТОВ НА ДИСПЕРСНОСТЬ ФЕРРИТОВЫХ ПОРОШКОВ

© 2016 г. А.Р. ЯРУЛЛИНА, Е.Н. ЛЫСЕНКО

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
e-mail: ary1@tpu.ru, lysenkoen@tpu.ru

### Введение

Ферриты представляют собой химические соединения оксида железа  $Fe_2O_3$  с оксидами других металлов. Ферриты-шпинели имеют такую же структуру, как и минерал шпинели с общей формулой  $MeFe_2O_4$ , где  $Me - Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}, Li^{1+}, Cu^{2+}$  [1].

На свойства ферритовых порошков, полученных в результате твердофазного синтеза ферритовых смесей из оксидов и карбонатов, значительное влияние оказывают размеры частиц исходных реагентов. Для того чтобы добиться необходимых размеров, а, следовательно, и свойств порошка прибегают к дополнительным технологическим операциям, например к механической активации в планетарной мельнице.

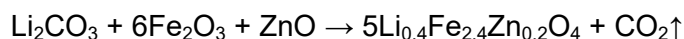
Механическая активация (МА) – это изменение энергетического состояния, физического строения и химических свойств материалов под действием механических сил при тонком измельчении. Количественно механическая активация равна изменению свободной энергии системы под действием механических сил [2]. После проведения данной процедуры требуется тщательно контролировать размер частиц измельчаемых порошков.

По результатам литературного анализа информация по исследованию влияния механической активации на дисперсность ферритовых порошков очень ограничена [3–5]. В данной работе с помощью методов Брюнера, Эммета, Теллера (БЭТ) и лазерной дифракции проведено исследование дисперсности механоактивированных исходных реагентов для получения литий-цинковых ферритов по стандартной керамической технологии.

### Методика эксперимента

Для получения литий-цинкового феррита с химической формулой  $Li_{0.4}Fe_{2.4}Zn_{0.2}O_4$  в качестве исходных реагентов служили оксид железа  $Fe_2O_3$ , карбонат лития  $Li_2CO_3$ , оксид цинка  $ZnO$ . Порошки перед взвешиванием просушивались в сушильном шкафу в течение трёх часов при температуре  $200^\circ C$ .

Соотношение исходных компонентов в реакционной смеси было рассчитано по уравнению:



Смешивание реагентов производилось в следующей пропорции:  $Li_2CO_3$  – 6,63 вес.%,  $Fe_2O_3$  – 86,054 вес.%,  $ZnO$  – 7,31 вес.%.

Полученная смесь была пропущена через мелкое сито три раза для получения однородной смеси исходных реагентов.

Механоактивация была произведена в мельнице планетарного фрикционного типа АГО-2С с использованием размольных стаканов и шаров из нержавеющей стали. Весовое соотношение порошка и шаров в стакане составляло 1:10. Для проведения механической активации при различных режимах смесь исходных реагентов была раз-

делена на 4 партии, каждая по 12 грамм. 1 партия – без механической активации, 2 партия – механическая активация в течение 15 минут, 3 – в течение 30 минут, 4 – в течение 60 минут.

При анализе дисперсности смесей исходных реагентов литий-цинковых ферритов использовали метод БЭТ, который является одним из методов определения удельной поверхности частиц. Определение удельной поверхности методом БЭТ основано на нахождении количества вещества, которое адсорбируется на поверхности твердого тела в условиях образования монослойного покрытия. В качестве адсорбата обычно используют инертные газы, которые не вступают в химическое взаимодействие с поверхностью твердых частиц [6].

Измерения величины удельной поверхности методом БЭТ проводились по трём образцам для каждого состава. Тренировка проходила при нагревании образца в токе смеси газов (гелий+азот) при 120 °С в течение 30 минут.

Для определения размеров частиц и распределения их по размерам был использован дифракционный анализатор размеров частиц SALD-7101 фирмы SHIMADZU (Япония).

### Экспериментальные результаты

Измеренные величины удельной поверхности методом БЭТ для отдельных исходных реагентов и механоактивированных смесей исходных реагентов представлены в табл. 1.

Средний размер частиц определяли при помощи уравнения:

$$D = \frac{6}{\rho \cdot S_p}, \quad (1)$$

где  $\rho$  – плотность образца ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 5,242 г/см<sup>3</sup>,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  – 2,11 г/см<sup>3</sup>,  $\text{ZnO}$  – 5,61 г/см<sup>3</sup>);  $S_p$  – среднее значение величины удельной поверхности по нескольким образцам.

Для того чтобы определить плотность порошка литий-цинкового феррита пользовались формулой

$$\rho_{\text{Li}_{0,4}\text{Fe}_{2,4}\text{Zn}_{0,2}\text{O}_4} = \frac{m_{\text{Li}_{0,4}\text{Fe}_{2,4}\text{Zn}_{0,2}\text{O}_4}}{\frac{m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{\rho_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} + \frac{m_{\text{Li}_2\text{CO}_3}}{\rho_{\text{Li}_2\text{CO}_3}} + \frac{m_{\text{ZnO}}}{\rho_{\text{ZnO}}}} = 4,79 \text{ г/см}^3 \quad (2)$$

Рассчитанные по формуле (1) значения среднего размера частиц были занесены в табл. 1.

По данным, представленным в табл. 1, можно заметить, что величина удельной поверхности увеличивается при увеличении времени механоактивации, что обусловлено увеличением дефектности частиц и их размера. По рассчитанным данным среднего размера частиц можно сделать вывод, что с увеличением времени механоактивации увеличивается дисперсность реакционной смеси.

Дифференциальное распределение частиц порошков по результатам лазерной дифракции представлялось в виде гистограмм (рис. 1, 2, 3), в которых высота каждого столбика соответствует объемной доле фракции с размером частиц, лежащем в некотором интервале от  $d$  до  $d+\Delta$ . А интегральное распределение описывалось графиком, в котором по оси X откладывается размер частиц  $d$ , а по оси Y объемная доля частиц с размером менее  $d$ .

Результаты анализа с помощью лазерной дифракции показали, что размер частиц смеси исходных реагентов литий-цинкового феррита определяется в основном размером оксида железа (рис. 1) из-за его преимущественного содержания в смеси и лежит в пределах от 0,119 до 46,907 мкм (рис. 2). При этом половину объема всей смеси занимают агломераты, имеющие размер от 9,014 до 31,057 мкм.

Что касается механоактивированной смеси исходных реагентов литий-цинкового феррита (рис. 3), размер частиц лежит в пределах от 0,119 до 161,620 мкм, а половину объема занимают агломераты, имеющие размер от 7,334 до 31,057 мкм. Полученные в ходе исследования методом лазерной дифракции средние размеры частиц порошков также были занесены в табл. 1.

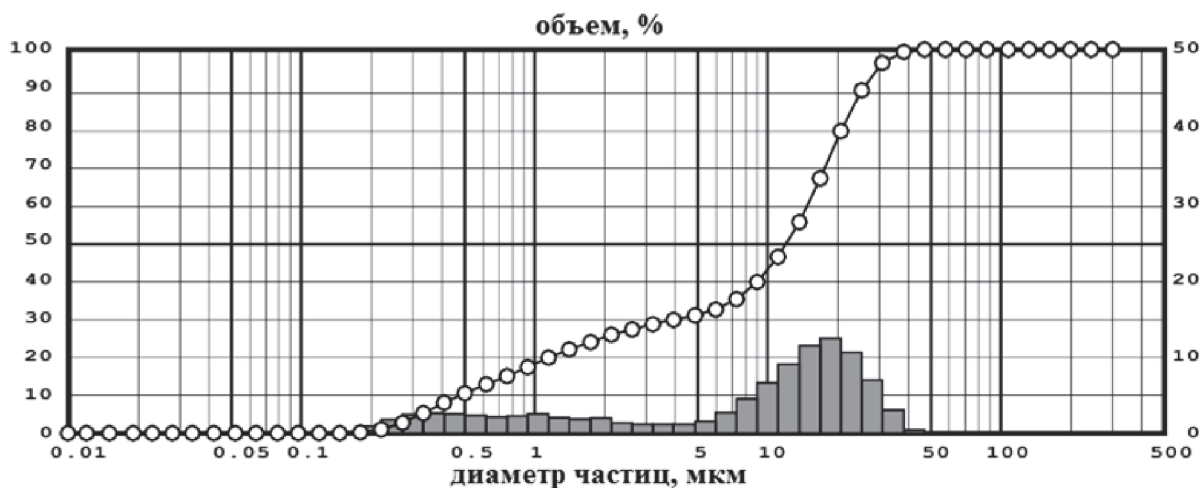


Рис. 1. Объемное дифференциальное и интегральное распределения по размерам частиц  $Fe_2O_3$ .

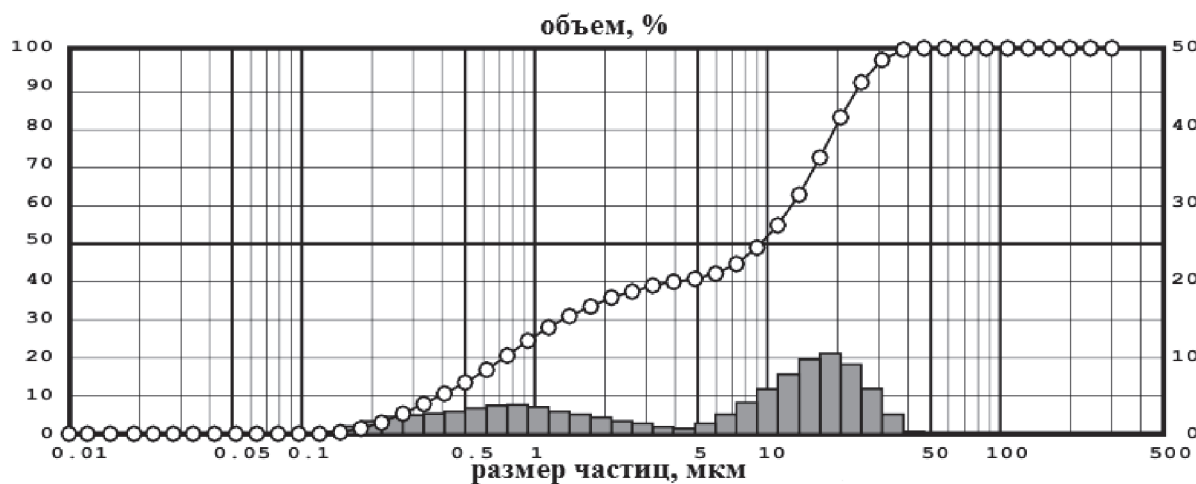


Рис. 2. Объемное дифференциальное и интегральное распределения по размерам частиц исходной смеси реагентов  $Fe_2O_3-Li_2CO_3-ZnO$ .

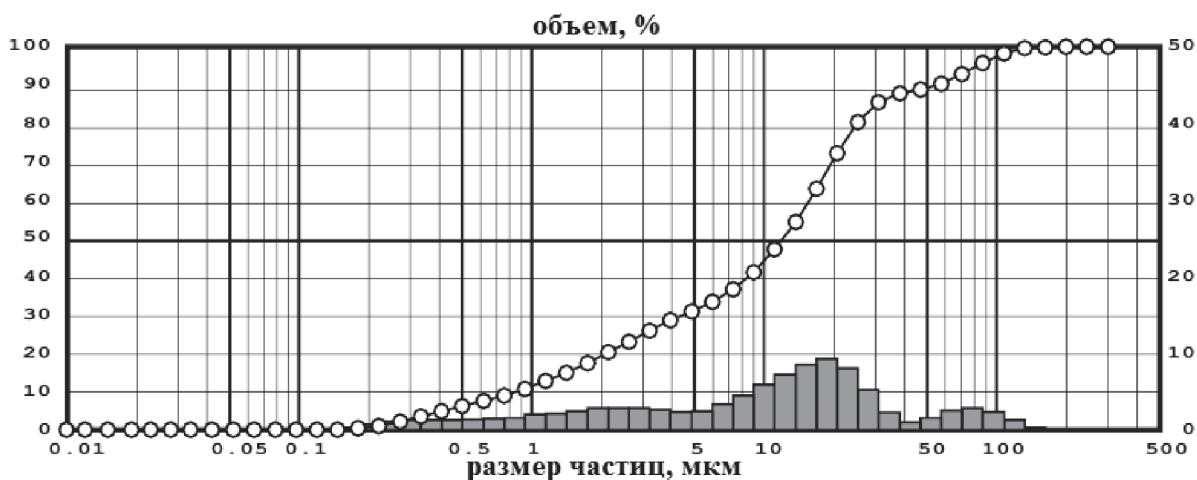


Рис. 3. Объемное дифференциальное и интегральное распределения по размерам частиц смеси  $Fe_2O_3-Li_2CO_3-ZnO$  после механоактивации в течение 60 мин.

Таблица 1

## Результаты исследования дисперсности порошков

Образцы	Время МА, мин	Величина удельной поверхности, $S_p$ , м <sup>2</sup> /г	D, мкм	
			БЭТ	Метод Лазерной дифракции
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	8,72	0,1313	5,523
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-	1,53	1,8586	57,078
ZnO	-	4,96	0,2156	3,315
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -ZnO	-	8,32	0,1506	4,592
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -ZnO	15	9,2	0,1362	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -ZnO	30	14,01	0,0894	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -ZnO	60	24,82	0,0505	8,328

**Выводы**

Таким образом, можно сделать вывод, что в результате механической активации в планетарной мельнице смеси исходных реагентов литий-цинкового феррита происходит уменьшение среднего размера порошка реакционной смеси и одновременное увеличение свободной энергии системы, из-за которой происходит образование агломератов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания в сфере научной деятельности.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Большая советская энциклопедия. Ферриты [Электронный ресурс]. URL: [http://enc-dic.com/enc\\_sovet/Ferrit-93532](http://enc-dic.com/enc_sovet/Ferrit-93532) (дата обращения: 10.04.2016).
2. *Биленко Л.Ф.* Новый справочник химика и технолога. Механическая активация при диспергировании твердых материалов. Сущность механической активации материалов и области ее использования [Электронный ресурс]. URL: [http://chemanalytica.com/book/novyy\\_spravochnik\\_khimika\\_i\\_tekhnologa/09\\_protsesty\\_i\\_apparaty\\_khimicheskikh\\_tekhnologiy\\_chast\\_1/5252](http://chemanalytica.com/book/novyy_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/09_protsesty_i_apparaty_khimicheskikh_tekhnologiy_chast_1/5252) (дата обращения: 25.04.2016).
3. *Зырянов В.В.* Механохимический синтез сложных оксидов. // *Успехи химии.* – 2008, Т. 77, № 2, С. 107-136.
4. *Суржиков А.П., Лысенко Е.Н., Малышев А.В., Притулов А.М., Казаковская О.Г.* Исследование влияния механоактивации исходных реагентов на неизотермический синтез литиевого феррита // *Изв. вузов. Физика.* – 2012, Т. 55, № 6, С. 69-74.
5. *Giri A.K.* Nanocrystalline materials prepared through crystallization by ball milling. // *Adv. Mater.* – 1997, V. 9, P. 163-166.
6. *Никитин Ю.И., Петасюк Г.А.* Методы, приборы и результаты определения удельной поверхности алмазных порошков // *Сверхтвердые материалы.* – 2008, № 1, с. 77-93.