

У. В. Анчарова¹, М. А. Михайленко¹, Б. П. Толочко¹, М. В. Коробейников²
Е. А. Штарклев², А. Ю. Власов², М. Р. Шарафутдинов¹, А. А. Брызгин²

¹ Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128, Россия

² Институт ядерной физики им. Г. И. Будкера СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 11, Новосибирск, 630090, Россия

E-mail: ancharova@gmail.com

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ РЕЛЯТИВИСТСКИМИ ЭЛЕКТРОНАМИ НА КИНЕТИКУ СИНТЕЗА $Ni_{0,75}Zn_{0,25}Fe_2O_4$ *

Производится высокотемпературный синтез никель-цинкового феррита $Ni_{0,75}Zn_{0,25}Fe_2O_4$ в условиях нагрева в высокотемпературной камере или радиационно-термического воздействия под облучением интенсивного электронного пучка. Показано, что при облучении в области температур 600–1 000 °С наблюдается значительный прирост скоростей реакции и усадки продукта, повышается однородность по размерам зерна керамики.

Ключевые слова: высокотемпературный синтез, интенсивный электронный пучок, облучение, радиационно-стимулированная диффузия, феррошпинель, химическая кинетика.

Введение

Использование интенсивных электронных пучков позволяет получить новые эффекты в высокотемпературной химии твердого тела. Стимулирующее влияние облучения при высоких температурах синтеза (600–1 000 °С) может быть предметом технологического интереса, поскольку скорость реакции при этом увеличивается в несколько раз. Становится возможным создание новых условий для твердофазных реакций, когда нагрев сопровождается облучением частицами высокой энергии. В результате два образца, один из которых нагревается обычным способом, а другой электронным пучком, будут иметь различные концентрации дефектов при той же температуре и обладать различной реакционной способностью. Несмотря на интенсивный отжиг радиационных дефектов при

высоких температурах, под воздействием интенсивного электронного облучения наблюдается интенсификация процессов массопереноса в твердом теле [1; 2]. Величина эффекта зависит от характера системы, температуры и мощности дозы.

По общепринятым представлениям [3], проходя через материю, электронный пучок вызывает ионизацию и рождает каскад вторичных электронов с максимумом энергетического спектра в диапазоне 10–20 эВ. Эти вторичные электроны активно взаимодействуют с веществом, так как у них сечение взаимодействия намного выше, чем у электронов пучка (энергия которых намного выше 20 эВ). В результате воздействия вторичных электронов происходит возбуждение электронных оболочек атомов и молекул вещества, которое вызывает разнообразные эффекты: ионизацию, разрыв внутримолекулярных и межмолекулярных

* Работа выполнена при использовании оборудования ЦКП СЦСТИ и финансовой поддержке Минобрнауки России (государственный контракт от 20.03.2013 № ГК 14.513.11.0056).

связей, образование дефектов в кристаллической структуре. Затем происходят множественные переходы из одних возбужденных состояний в другие в соответствии с постоянными времени этих процессов, постепенно происходят трансформации дефектов в веществе и термализация энергии всех этих возбуждений, что в конечном счете приводит к нагреву облученного вещества.

Таким образом, облучение интенсивным электронным пучком создает крайне неравновесное состояние твердого тела, которое сопровождается отклонением функции распределения атомов по энергии колебаний от равновесной. В свою очередь, этот процесс приводит к явлению ускорения диффузии в твердых телах [4]. При облучении релятивистскими электронами с энергиями порядка нескольких мегаэлектронвольт энергия ионизирующего излучения, передаваемая электронной подсистеме, может переходить не только в тепловые колебания кристаллической решетки, но и в дефектообразование: смещения атомов из узлов в результате распада долгоживущих электронных возбуждений [5]. Электронное облучение (как и облучение фотонами), характеризуется сравнительно слабыми повреждениями решетки кристалла по сравнению с другими видами высокоэнергетических частиц, поскольку обладает относительно высокой проникающей способностью и малой массой покоя электрона. При этом концентрация индуцированных дефектных центров относительно мала и распределена с высокой однородностью по объему кристалла по сравнению с эффектами облучения тяжелыми частицами. При возбуждении электронной подсистемы и последующего распада этих возбуждений доминирующим путем дефектообразования является образование пар вакансия-междоузлие [6]. В то же время установлено [7–9], что ассоциаты точечных дефектов, а именно устойчивые дивакансии и неустойчивые короткоживущие пары, обеспечивают существенное усиление массопереноса в ионных кристаллах. Таким образом, для ионных кристаллов именно точечные дефекты ускоряют кинетику химических превращений, являясь центрами эффективного зародышеобразования, мобильности ионов и имея избыток энергии в процессах трансформации и аннигиляции дефектов, который локально способствует

преодолению активационного барьера химической реакции.

Экспериментальная часть

Синтез исследуемых ферритов производили из реакционных смесей, состоявших из исходных оксидов Fe_2O_3 , NiO , ZnO , класса х.ч. или ч.д.а. Реакционную смесь получали методом механической активации и спекали в виде таблеток или порошка в высокотемпературной камере или в термостатированной ячейке под воздействием интенсивного электронного пучка, при температурах 600–1 000 °С. Таблетки дополнительно подвергались горячему прессованию при давлении 500 бар и температуре 900 °С. Для облучения использовался ускоритель ИЛУ-6: энергия электронов $E_e = 2,4$ МэВ; продолжительность единичного импульса $\tau = 5 \cdot 10^{-4}$ с; ток в пучке $I = 400$ мА; площадь облучения: $S = 4 \times 4 = 16$ см².

Для исследования структуры и свойств полученных ферритов использовались экспериментальные станции новосибирского центра синхротронного излучения: прецизионная дифрактометрия, дифрактометрия в жестком рентгеновском излучении, рентгеновская томография; дифрактометр Brucker D-8 Advance; растровый электронный микроскоп HITACHI S-3400N с приставкой-детектором дифракции обратно рассеянных электронов HKL Channel-5.

Результаты и обсуждение

Рассмотрим модели процессов ускорения химических реакций при облучении. Плотность потока электронов, воздействующего в эксперименте на материал, можно рассчиты-

тывать как $J_e = \frac{I}{eS} \approx 1,6 \cdot 10^{17} \frac{\text{электронов}}{\text{с} \cdot \text{см}^2}$.

Этим потоком воздействовали на реакционную смесь $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0,75\text{NiO} + 0,25\text{ZnO}$. В результате радиационно-термической обработки происходит реакция образования феррошпинели с молярной массой $M = 236$ г/моль. Насыпная плотность порошка реакционной смеси оценочно равна $\rho \sim 1$ г/см³. Тогда на один кубический сантиметр вещества приходится N_s число атомов

$$N_s = \frac{N_a \rho z}{M} \approx 10^{22} \frac{\text{атомов}}{\text{см}^3},$$

где $N_a = 6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ – число Авогадро, $z = 7$ – количество атомов на формульную единицу. Полученная веществом доза облучения за единичный импульс будет равна

$$D = \frac{I\tau}{e\rho S} \frac{dE_e}{dx}$$

теперь электронов при движении в материале при энергии электронов 2,4 МэВ в расчете для воды [3] в слое вещества $\frac{dE_e}{dx} \sim 2$ МэВ/см.

Таким образом, расчет дает значение дозы $D \sim 1,6 \cdot 10^{14}$ МэВ/г.

Поглощенная энергия на первом этапе взаимодействия переходит в энергию вторичных электронов с энергией ~ 20 эВ и после распределяется между несколькими классами дефектов: ионизация атомов ~ 10 – 20 эВ, возникновение пары точечных дефектов Френкеля ~ 10 эВ. Разрыв связей в случае ионных кристаллов не происходит, поскольку может наблюдаться только в ковалентных кристаллах. Возникновение дислокаций и переход в тепло являются вторичными эффектами, возникающими в процессе релаксации и рекомбинации первичных. Тогда из поглощенной дозы D может родиться максимум $N_d = \frac{D}{E_d}$ дефектов

$\sim 10^{19}$ в грамме вещества. Таким образом, максимально возможная удельная концентрация радиационных дефектов c_{RT}^{max} в системе за единичный импульс будет $c_{RT}^{max} = \frac{N_d}{N_s} \sim 10^{-3}$.

В действительности вследствие высоко-температурной аннигиляции дефектов оценить реальную равновесную удельную концентрацию дефектов для заданной температуры возможно только экспериментально, проанализировав кинетические кривые зависимости количества продукта от времени и температуры реакции. Радиационный эффект (рис. 1, заштрихованная часть) можно представить себе как отличие между кинетикой термической и радиационно-термической реакции при условии равенства всех остальных параметров.

Рассмотрим процессы радиационно-термического синтеза в модели, исходящей из принципа независимости химических реакций. На кинетические характеристики радиационно-химической реакции определяющее воздействие оказывают точечные

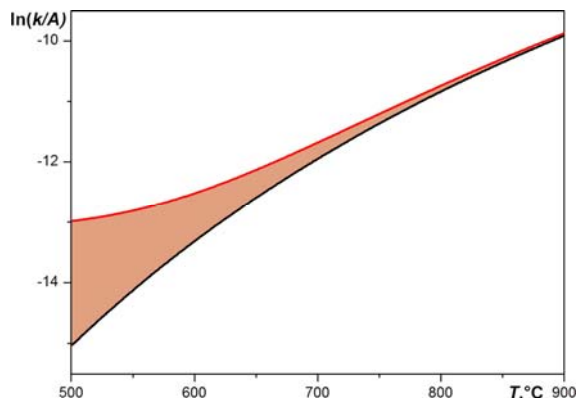


Рис. 1. Расчетная зависимость логарифма константы скорости реакции от температуры для случаев термического (нижняя линия) и радиационно-термического (верхняя линия) синтеза. Радиационный эффект заштрихован

дефекты кристаллической решетки – активные центры. При повышении температуры происходит отжиг дефектов, но одновременно и накачка дефектов в процессе облучения. Положим, что для данной температуры и условий облучения равновесная удельная концентрация дефектов в системе будет равной c_{RT} .

Химические реакции, происходящие в системе, можно рассматривать как независимые: в подсистеме более активных атомов, получивших возбужденное состояние вследствие облучения и отдельно в подсистеме невозбужденных состояний. Кинетика радиационно-термической реакции будет протекать по закону

$$k = k_1 + k_2 = A \left(c_{RT} e^{-\frac{E_a}{RT_{эфф}}} + (1 - c_{RT}) e^{-\frac{E_a}{RT}} \right),$$

где первый член суммы отвечает за реакции, в которую вступают радиационные дефекты с $RT_{эфф} \gg E_a$, а второй член – за термические реакции (E_a – энергия активации химической реакции, k_1, k_2 – константы скоростей двух независимых реакций). В зависимости от концентрации радиационных дефектов и температуры реакции, в системе будет наблюдаться различный радиационно-термический эффект ускорения синтеза.

На рис. 2 приведены расчетные кривые для различных значений c_{RT} . Кривая с $c_{RT} = 0$ соответствует чисто термической кинетике процессов. Можно видеть, что при

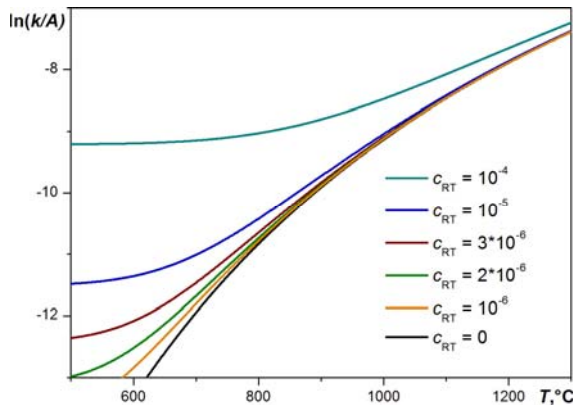


Рис. 2. Расчетные кривые зависимости константы скорости реакции от температуры и концентрации дефектов в модели независимых химических реакций с участием активных центров

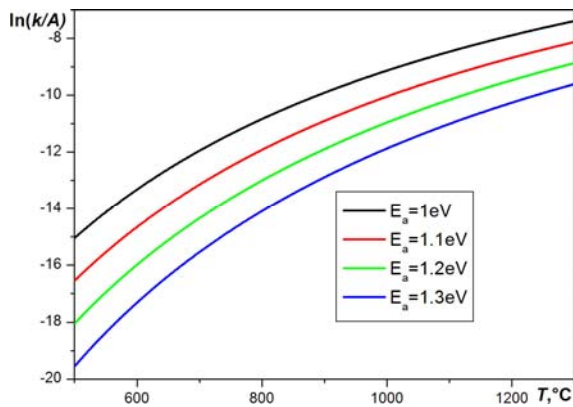


Рис. 3. Расчетные кривые зависимости константы скорости реакции от температуры и концентрации дефектов в модели каталитических химических реакций

достаточно высокой концентрации дефектов реакция будет происходить при любой температуре только под воздействием облучения, что наблюдалось экспериментально для некоторых материалов с ковалентным типом химической связи [3].

Для сравнения описанной модели кинетики радиационно-термической реакции с другими, можно рассмотреть кинетику процесса из модели, представляющей систему как целое, когда воздействие радиации на систему дает энергетическое возмущение для каждого элемента этой системы, вступающего в реакцию. Тогда радиационный эффект будет давать свой вклад в понижение энергии активации всей системы $E_a^* < E_a$ и не зависеть в явном виде от удельной концентрации радиационных дефектов c_{RT} :

$$k = Ae^{-\frac{Ea^*}{RT}}. \text{ В определенном смысле такие}$$

химические реакции имеют что-то общее с каталитическими процессами. На рис. 3 приведены расчетные кривые для различных значений E_a . Значения энергий активации взяты из данных по радиационно-термическому синтезу литий-цинковых феррошпинелей [10].

Сравнивая кривые на рис. 3 и 2 можно заметить, что характер кривых и влияние радиации в двух различных моделях сильно различаются. Для модели каталитического эффекта облучения радиационный эффект не так значительно меняется с температурой, как для модели независимых химических реакций с участием активных центров. Анализ опубликованных экспериментальных данных [1; 2; 9] показывает, что с увеличением температуры радиационный эффект значительно подавляется, а это значит, что модель активных центров лучше описывает наблюдаемые явления.

Для того чтобы разделить вклады радиационной дозы и нагрева, были осуществлены одновременно две независимые серии экспериментов по высокотемпературному синтезу феррошпинелей. С целью наблюдения радиационного эффекта при высокотемпературном синтезе никель-цинковых шпинелей были проведены серии экспериментов чисто термического и радиационно-термического синтеза феррошпинелей состава $Ni_{0,75}Zn_{0,25}Fe_2O_4$.

В первом случае высокотемпературного синтеза без облучения реакцию смесь помещали в высокотемпературную камеру экспериментальной станции «дифрактометрия в жестком рентгеновском излучении» и нагревали до температуры синтеза. Затем реакцию смесь выдерживали при этой температуре, одновременно снимая дифракционные картины плоским двухкоординатным детектором непрерывно с экспозицией 5–10 минут в течение нескольких часов. Полученные дифракционные картины преобразовывались в дифрактограммы и проводился полнопрофильный фазовый анализ с помощью пакета программ Powder Cell. По соотношению фаз исходных реагентов и продукта (определялись с погрешностью до одного процента) строилась зависимость степени превращения α от времени t при заданной температуре. Результаты экспериментов показывают (рис. 4), что в нашем случае наблюдается реакция первого порядка, поскольку зависимости $-\ln(1-\alpha)$ от t для

каждой температуры синтеза хорошо укладываются на прямую.

Во втором случае радиационно-термический синтез состава $\text{Ni}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ проводился в термостатированной ячейке под облучением электронами на ускорителе ИЛУ-6 в импульсном режиме. Температура контролировалась термопарой, а регулировалась изменением среднего тока пучка электронов (изменением скважности импульсов при постоянном импульсном токе пучка). Полученную таким образом серию порошков с различающимся временем облучения затем подвергали рентгенофазовому анализу. По полученным дифракционным данным строили зависимость степени превращения от времени. На рис. 5 приведены кинетические кривые радиационно-термического синтеза ферритов при различных температурах.

Таким образом, для обеих серий экспериментов синтез производился при одних и тех же значениях температуры, различие между двумя сериями заключалось в том, что во втором случае нагрев осуществлялся и был прямым следствием облучения реакционной смеси. По сравнению с чисто термическим экспериментом (см. рис. 4), радиационно-термический эффект заключается в значительном приросте скоростей реакции во всем диапазоне температур.

В дальнейшем планируется построить ряд кинетических кривых для большего количества значений температуры синтеза, чтобы по анализу зависимостей константы скорости реакции от температуры в условиях термического и радиационно-термического синтеза можно было определить наиболее подходящую модель для кинетики протекания радиационно-термических реакций синтеза феррошпинелей.

Дополнительный интерес для дальнейших исследований кинетики процесса представляет анализ влияния облучения на реакционную смесь, предварительно нагретую обычным термическим способом до значительной температуры синтеза, чтобы, с одной стороны, снизить энергозатраты процесса синтеза, а с другой – определить влияние облучения на различных стадиях термохимического процесса.

Для того чтобы протестировать метод радиационно-термического синтеза феррошпинелей, имитирующий поточный, была осуществлена серия экспериментов по об-

лучению реакционных смесей в условиях постоянного среднего тока пучка, который определялся постоянными: частотой, током в импульсе и шириной развертки пучка электронов. Высокая частота следования импульсов $F = 25$ Гц обеспечивала условия наиболее эффективного протекания реакции [1], поскольку время рекомбинации короткоживущих пар дефектов значительно меньше периода повторения импульсов. Для всех условий облучения нагрев по возможности проводился до достижения температуры 1000°C , затем происходило остывание без облучения. Обработанные реакционные смеси были исследованы методом полнопрофильного рентгенофазового анализа. Результаты исследований полученных смесей представлены в табл. 1, для сравнения приводятся данные, полученные при облучении в режиме вариации среднего тока пучка при медленном ($20^\circ\text{C}/\text{мин}$) нагреве-

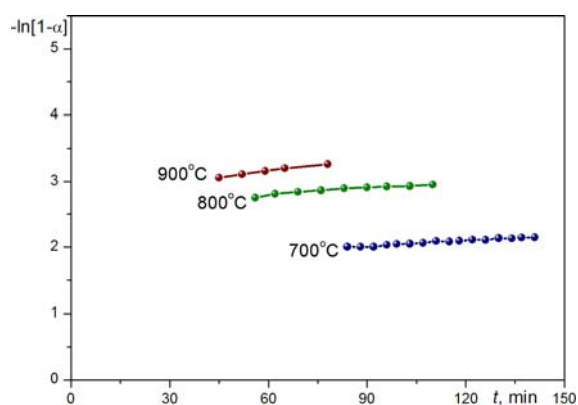


Рис. 4. Экспериментальные кинетические кривые синтеза никель-цинкового феррита в термическом эксперименте

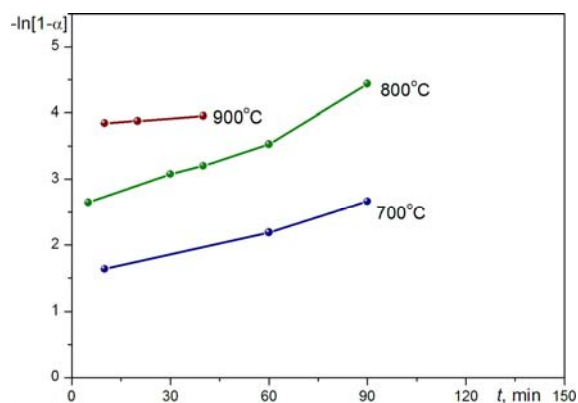


Рис. 5. Экспериментальные кинетические кривые синтеза никель-цинкового феррита в радиационно-термическом эксперименте

Таблица 1

Параметры условий облучения и продуктов реакции при синтезе ферритов в режиме, имитирующем поточный

Показатель	Значение						
	Плотность тока, мкА/см ²	2,08	3,93	4,16	6,23	7,85	11,78
Тип развертки	широкая, 90 см	узкая, 50 см	широкая, 90 см	широкая, 90 см	узкая, 50 см	узкая, 50 см	–
Ток в импульсе, мА	100	100	200	300	200	300	400
Температура облучения, °С	660	890	1 000	1 000	1 000	1 000	1 200
Время облучения, с	2 000	2 000	1 200	400	180	130	медл. нагрев-охлажд.
Параметр эл. ячейки структуры шпинели, Å	–	8,368	8,369	8,366	8,366	8,368	8,367
Микронапряжения, %	–	0,13	0,13	0,10	0,20	0,31	0,01

Таблица 2

Зависимость зернистости, однородности по размерам зерен и пористости никель-цинкового феррита Ni_{0,75}Zn_{0,25}Fe₂O₄ в зависимости от способа синтеза

Феррит	Температура синтеза, °С	Размер зерен керамики, мкм	Однородность размера зерен	Пористость, %
Промышленный, марки ВЧ100	1 200	5	–	25
Полученный горячим прессованием	900	1	–	15
После 60 минут радиационно-термической обработки	1 100	10	±	10

охлаждении смеси до 1 200 °С. Обнаружено, что в случае плотности тока 2 мкА/см² не удается выйти на температуру синтеза, продукт облучения не содержит феррошпинели, во всех остальных режимах наблюдались дифрактограммы монофазной хорошо окристаллизованной структуры шпинели. Полученные результаты свидетельствуют о том, что поточный метод радиационно-термического облучения достаточно эффективен для синтеза никель-цинковых ферритов.

Термоаналитическое исследование смеси, подвергнутой охлаждению, в процессе облучения показало слабый экзотермический эффект в области температур 400–450 °С, которого нет в случае предварительного термического отжига образца при 600 °С.

По всей видимости, при температуре 400–450 °С активируются процессы релаксации дефектов в системе никель-цинковой феррошпинели, накопленные во время облучения. Эта температура гораздо ниже температуры синтеза, поэтому для избегания условий метастабильного состояния, способствующего вторичной рекристаллизации и нестабильности функциональных свойств керамики, после радиационно-термического синтеза изделий рекомендуется их отжечь при температуре 450 °С.

Для сравнения свойств ферритовой керамики, полученной радиационно-термическим, термическим и промышленным (никель-цинковые ферриты марки ВЧ100) способами, была проведена серия эксперимен-

тов по выявлению особенностей механических свойств ферритовой керамики идентичных составов – $\text{Ni}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Результаты исследования размеров зерен методом картирования полированной поверхности по ориентации, полученные с помощью детектора дифракционных картин обратно рассеянных электронов на растровом электронном микроскопе, показали (табл. 2), что за счет улучшенной диффузии ионов под действием облучения однородность и средний размер зерен ферритовой керамики после радиационно-термической обработки значительно возрастает. Показательно, что промышленным способом при больших температурах и времени спекания, чем в радиационно-термическом эксперименте средний размер зерен в 2 раза меньше. В то же время пористость промышленного феррита больше, чем в эксперименте по горячему прессованию при 900 °С. По-видимому, это связано с тем, что в промышленном способе используются шихты менее тонкого помола, чем в случае механоактивированных смесей, что ухудшает прессуемость смеси и уменьшает площадь контакта реагентов.

Таким образом, сочетание методов механической активации и радиационно-термического спекания, очевидно, дают значительный прирост скорости реакции и гомогенности полученных образцов ферритовой керамики, поскольку направление влияния обоих методов на структуру совпадают: предполагается ускорение процессов массопереноса в реакционной смеси и накачка дефектов в структуру, снижающих эффективную энергию активации для вступления реагентов в химическую реакцию.

Выводы

Показано, что при интенсивном облучении в области температур 600–1 000 °С наблюдается значительный прирост скоростей реакции и усадки продукта, повышается однородность по размерам зерен керамики. Эти явления значимы при промышленном синтезе ферритов в условиях поточного реактора, поскольку позволяют уменьшить время и температуру спекания изделия и одновременно повысить однородность по химическому составу и зернистости полученного феррита.

Показательно, что в процессе радиационно-термического синтеза реакция начина-

ет происходить уже при температуре 650 °С, в то время как в термическом эксперименте – только при 750 °С. Кроме того, процесс спекания, синтеза и гомогенизации продукта реакции в случае радиационно-термического воздействия может продолжаться всего несколько десятков минут при температуре 1 000 °С, при этом термический процесс обычно занимает десятки часов при температуре 1 300 °С.

Для использования ферритов в радио- и СВЧ-технике важными требованиями к продукту являются магнитные и механические свойства, характеризующиеся высокой плотностью, однородной микроструктурой и малой, однородно распределенной пористостью. Стабильность функциональных свойств керамики обеспечивается однородностью по размерам зерен, отсутствием склонности к рекристаллизации. Достичь этих характеристик материала также можно путем радиационно-термической обработки ферритовой керамики.

Список литературы

1. *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. of Thermal Analysis. 1995. Vol. 43. P. 21–31.
2. *Boldyrev V. V., Voronin A. P., Gribkov O. S., Tkachenko E. V., Karagedov G. R., Yakobson B. I., Auslender V. L.* Radiation-Thermal Synthesis. Current Achievement and Outlook // Solid State Ionics. 1989. Vol. 36. P. 1–6.
3. *Лукаев А. К.* Современная радиационная химия: Основные положения: экспериментальная техника и методы. М.: Наука, 1985. 375 с.
4. *Степанов В. А.* Радиационно стимулированная диффузия в твердых телах // Журнал технической физики. 1998. Т. 68, № 8. С. 67–72.
5. *Луцик Ч. Б., Луцик А. Ч.* Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. М.: Наука, 1989. 264 с.
6. *Клингер М. И., Луцик Ч. Б., Машовец Т. В., Холодарь Г. А., Шейнкман М. К., Эланго М. А.* Создание дефектов в твердых телах при распаде электронных возбуждений // УФН. 1985. Т. 147, вып. 3. С. 523–558.
7. *Анненков Ю. М.* Природа высокотемпературной радиационно-ускоренной диффузии в щелочно-галогидных кристаллах //

Изв. Томск. политехн. ин-та, 2006. Т. 309, № 3. С. 46–50.

8. *Инденбом В. Л.* Новая гипотеза о механизме радиационно стимулированных процессов // Письма в ЖТФ. 1979. Т. 5, № 8. С. 489–492.

9. *Dienes G. I., Damask A.* Radiation Enhanced Diffusion in Solids // J. Appl. Phys. 1958. Vol. 29. No. 12. P. 1713–1721.

10. *Суржиков А. П., Притулов А. М., Лысенко Е. Н., Власов В. А., Васендина Е. А.* Кинетический анализ радиационно-термического синтеза литий-цинковых ферритов // Современные проблемы науки и образования. 2012. № 3. Физические науки. URL: <http://www.science-education.ru/103-6168>.

Материал поступил в редколлегию 27.09.2013

**U. V. Ancharova, M. A. Mikhailenko, M. R. Sharafutdinov, B. P. Tolochko, A. A. Bryazgin
A. Yu. Vlasov, M. V. Korobeynikov, E. A. Shtarklev**

**EFFECT OF IRRADIATION WITH RELATIVISTIC ELECTRONS
ON THE SYNTHESIS KINETICS OF $\text{Ni}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$**

High-temperature synthesis of nickel-zinc ferrite $\text{Ni}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ has been carried out under heating in high temperature chamber and by radiation-thermal treatment under influence of intensive electron beam. It is shown that after irradiation in the temperature range 600-1000°C there is a significant increase in the reaction rate and product shrinkage, ceramics grain size uniformity also increases.

Keywords: high-temperature synthesis, high-intensity electron beam, irradiation, radiation-stimulated diffusion, ferrosphenel, chemical kinetics.