

УДК 541.1+661.865+669.173+538.221

ХИМИЯ

Т. И. СЕЛИВАНОВА, А. М. БАЛБАШОВ, Ю. П. ВОРОБЬЕВ,
А. Н. МЕНЬ, И. П. ТОМИЛОВ, А. Я. ЧЕРВОНЕНКИС,
член-корреспондент АН СССР Г. И. ЧУФАРОВ

РАВНОВЕСНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ $Y_3Fe_5O_{12}$,
 $Gd_3Fe_5O_{12}$ И $Y_{1,5}Gd_{1,5}Fe_5O_{12}$

Ферриты-гранаты иттрия, гадолиния и их твердые растворы широко применяются в технике с.в.ч. ⁽¹⁾. При синтезе этих соединений существенное значение имеют условия образования и роста кристаллов, а именно: равновесное давление кислорода (P_{O_2}) в газовой фазе, температура обжига (T), а также состав и структура сосуществующих фаз. В литературе достаточно хорошо описаны кристаллохимия ^(2, 3), магнитные ^(3, 4), электрические ⁽⁵⁾ и другие свойства ферритов-гранатов, однако нами не обнаружено работ по исследованию фазовых равновесий при их восстановлении.

В настоящей работе определены равновесные давления кислорода и последовательность кристаллохимических превращений путем восстановления ферритов-гранатов иттрия и гадолиния и их твердого раствора $Y_{1,5}Gd_{1,5}Fe_5O_{12}$ паро-водородной смесью при температурах 900—1100°С. Образцы синтезировали на воздухе методом бестигельной зонной плавки с оптическим нагревом ⁽⁶⁾. Твердые фазы, исходные и получаемые при постепенном отнятии кислорода, исследовались по методу Дебая в $SrK\alpha$ - и $FeK\alpha$ -излучениях в камере РКД диаметром 57,3 мм. Рентгенографически однофазные исходные образцы ферритов-гранатов, параметры элементарных ячеек которых оказались близкими к данным ⁽⁷⁻⁹⁾, восстанавливались статическим методом в вакуумной установке с принудительной циркуляцией газовой смеси (H_2+H_2O) в замкнутом объеме. Давление паров воды поддерживали равным 4,586 мм рт. ст. ⁽¹⁰⁾ погружением ловушки с H_2O в тающий лед. Методика измерения и способ расчета равновесного давления кислорода описаны в ⁽¹¹⁾. Степень восстановления (g) определялась по расходу водорода и убыли веса образца. За 100% принималось количество водорода, которое должно быть израсходовано, или количество кислорода, которое должно быть отнято от ферритов-гранатов при восстановлении их до соответствующих трехокисей R_2O_3 и металлического железа.

На рис. 1 представлены изотермы $\lg P_{O_2}(g)$. Из него очевидны три участка: первый — до $g < \sim 14\%$, третий — после $g > \sim 49\%$ и второй — между ними. В табл. 1 представлены значения логарифмов равновесных давлений кислорода и параметров кристаллических решеток рентгенографически найденных твердых фаз при 900 и 1000°. Установлено, что на первом участке в равновесии находятся три твердые фазы: гранатовая, ортоферритовая и вюститная. Равновесное давление кислорода резко уменьшается с ростом g , параметры кристаллических решеток $R_3Fe_5O_{12}$ и $RFeO_3$ остаются постоянными, тогда как параметр вюстита (a_v) — растет (см. табл. 1). Значения параметров согласуются с данными: $Y_3Fe_5O_{12}$ ⁽⁷⁾, $Gd_3Fe_5O_{12}$ ⁽⁷⁾, $Y_{1,5}Gd_{1,5}Fe_5O_{12}$ ^(8, 9), $YFeO_3$ ^(12, 13), $GdFeO_3$ ⁽¹²⁾; для $Y_{0,5}Gd_{0,5}FeO_3$ литературных данных не найдено.

На рис. 2 показано изменение a_v от $\lg P_{O_2}$ при 1000°С (прямая 1). Используя данные $\lg P_{O_2}$ (состав) ^(14, 15) и a_v (состав) ⁽¹⁶⁾ для системы Fe—O, построена зависимость $\lg P_{O_2}(a_v)$ (рис. 2, прямая 2). Из одинакового на-

Таблица 1

Значения $\lg P_{O_2}$ и параметров кристаллических решеток сосуществующих твердых фаз при различных степенях восстановления ферритов-гранатов

Y ₃ Fe ₅ O ₁₂							Gd ₃ Fe ₅ O ₁₁							Y _{1,5} Gd _{1,5} Fe ₅ O ₁₂						
g, %	lg P _{O₂} (P _{O₂} , атм)	Параметры кристаллических решеток, Å					g, %	lg P _{O₂} (P _{O₂} , атм)	Параметры кристаллических решеток, Å					g, %	lg P _{O₂} (P _{O₂} , атм)	Параметры кристаллических решеток, Å				
		Y ₃ Fe ₅ O ₁₂ ±0,005	Fe _{1-x} O ±0,005	YFeO ₃					Gd ₃ Fe ₅ O ₁₁ ±0,005	Fe _{1-x} O ±0,005	GdFeO ₃					Y _{1,5} Gd _{1,5} Fe ₅ O ₁₂ ±0,005	Fe _{1-x} O ±0,005	Y _{0,5} Gd _{0,5} FeO ₃		
				a ±0,005	b ±0,005	c ±0,007					a ±0,005	b ±0,005	c ±0,007					a ±0,005	b ±0,005	c ±0,007
При температуре 900°																				
5,2	-14,25	12,373	—	5,282	5,590	7,589	7,8	-14,80	12,474	—	5,353	5,612	7,662	7,3	-14,95	12,432	4,287	5,297	5,595	7,632
6,8	-14,70	12,374	—	5,281	5,583	7,588	10,2	-15,31	12,477	4,292	5,344	5,607	7,665	10,5	-15,63	12,433	4,293	5,300	5,602	7,635
9,8	-15,35	12,375	4,284	5,279	5,588	7,588	11,0	-15,45	12,480	4,293	5,347	5,608	7,669	12,2	-16,05	12,436	4,307	5,302	5,603	7,641
14,5	-16,33	12,375	4,300	5,281	5,581	7,590	11,8	-15,60	12,473	4,302	5,348	5,612	7,667	28,3	-16,61	—	4,312	5,301	5,594	7,638*
32,0	-16,55	—	4,308	5,285	5,583	7,593*	13,7	-16,05	—	4,310	5,349	5,611	7,669	64,3	-17,38	—	—	5,302	5,602	7,640*
66,5	-16,09	—	—	5,283	5,586	7,588*	16,9	-16,60	—	4,311	5,354	5,611	7,666*							
							31,8	-16,67	—	4,310	5,348	5,607	7,669*							
							75,3	-17,70	—	—	5,350	5,612	7,666*							
При температуре 1000°																				
10,8	-13,25	12,375	4,288	5,278	5,586	7,597	7,1	-12,60	12,472	—	5,346	5,611	7,658	7,7	-12,85	12,428	—	5,313	5,593	7,635
12,3	-13,59	12,374	4,292	5,273	5,586	7,596	11,8	-13,40	12,472	4,290	5,348	5,611	7,666	10,8	-13,45	12,427	4,292	5,310	5,593	7,634
13,2	-13,75	12,375	4,298	5,277	5,590	7,599	12,2	-13,50	12,473	4,292	5,346	5,612	7,658	11,5	-13,55	12,431	4,296	5,307	5,585	7,634
13,5	-13,76	12,376	4,300	5,282	5,589	7,608	14,9	-14,00	—	4,305	5,349	5,609	7,665	14,0	-13,95	—	4,300	5,305	5,584	7,640
13,7	-14,20	—	4,302	5,276	5,584	7,599	25,9	-14,58	—	4,312	5,346	5,608	7,658*	15,0	-14,20	—	4,305	5,308	5,592	7,635
22,2	-14,60	—	4,310	5,282	5,593	7,593*	69,0	-15,67	—	—	5,347	5,610	7,662*	28,0	-14,62	—	4,310	5,309	5,586	7,631*
47,7	-14,90	—	—	5,276	5,587	7,595*								61,2	-15,30	—	—	5,310	5,590	7,632*

* Параметры Y_2O_3 и Gd_2O_3 не вычислялись, а размер элементарной ячейки металлического железа $2,860 \pm 0,003$ Å.

клона линий 1 и 2 можно предположить, что состав вюстита, находящегося в равновесии с ферритом-гранатом и ортоферритом, по мере увеличения степени восстановления, как и в системе железо — кислород (¹⁴⁻¹⁶), целиком определяется парциальным давлением кислорода в равновесной газовой фазе. И все изменение a_v (рис. 2, 1) обусловлено, как и в системе Fe—O (рис. 2, 2), неодинаковой нестехиометрией вюстита. Дефектность вюстита можно определить по данным (^{14, 15}). Сдвиг линий объясняется, с одной стороны, тем, что прямая 2 (рис. 2) отвечает равновесию магнетит — вюстит, а прямая 1 — равновесию гранат — вюстит — ортоферрит, а с другой стороны, тем, что существуют неизбежные и неодинаковые систематические ошибки в измерениях (¹⁴⁻¹⁶) и наших.

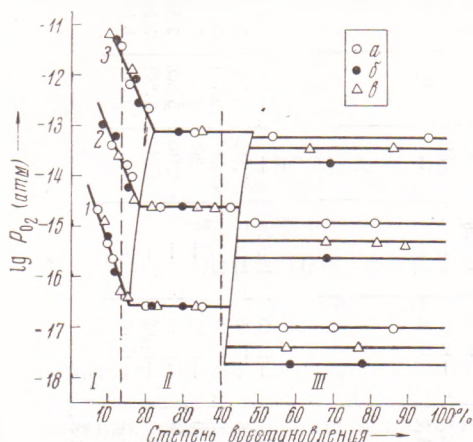
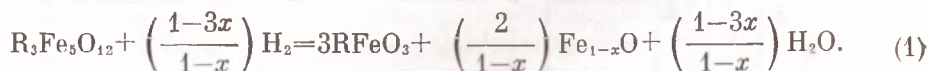


Рис. 1. Зависимость равновесного давления кислорода от степени восстановления $Y_3Fe_5O_{12}$ (а), $Gd_3Fe_5O_{12}$ (б) и $Y_{1.5}Gd_{1.5}Fe_5O_{12}$ (с). 1 — 900°, 2 — 1000°, 3 — 1100° С

гранатов не происходит заметного растворения ионов Y^{3+} и Gd^{3+} в вюстите. Следовательно, на первом участке процесс восстановления ферритов-гранатов Y, Gd и их эквимольного твердого раствора может быть описан уравнением:



На втором участке (рис. 1) образовавшийся ранее вюстит восстанавливается до металлического γ -железа по реакции:



Параметры кристаллических решеток $Fe_{1-x}O$ и Fe, как и P_{O_2} , остаются постоянными, что согласуется с правилом фаз. Значения $lg P_{O_2}$ близки к измеренным (¹⁷).

На третьем участке (рис. 1) ортоферрит $RFeO_3$ восстанавливается до γ -Fe и R_2O_3 . Неизменность P_{O_2} с ростом g и результаты рентгенографического анализа (табл. 1) показывают, что при данных условиях в равновесии находятся три твердые фазы постоянного состава, а процесс описывается уравнением:



Значения $lg P_{O_2}$ согласуются с данными: для $YFeO_3$ (^{18, 19}) $GdFeO_3$ (^{18, 20}), для $Y_{0.5}Gd_{0.5}FeO_3$ значений $lg P_{O_2}$ в литературе нами не обнаружено. Постоянство a_{Fe} ($2,862 \pm 0,005$ Å) еще раз косвенно подтверждает, что ни вюститная (на I и II участках), ни металлическая (на III участке) фазы не растворяют заметного количества ионов Y^{3+} и Gd^{3+} . Отметим, что гра-

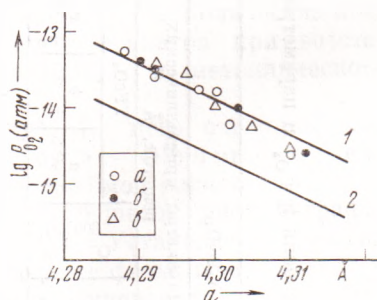


Рис. 2. Зависимость параметра кристаллической решетки вюстита от равновесного давления кислорода при температуре 1000° С. 1 — экспериментальные данные при восстановлении $Y_3Fe_5O_{12}$ (а), $Gd_3Fe_5O_{12}$ (б) и $Y_{1.5}Gd_{1.5}Fe_5O_{12}$ (с), 2 — по (¹⁴⁻¹⁶)

ницы первого и второго участков (рис. 1) сдвинуты в сторону больших g по сравнению с рассчитанными (обозначены пунктирными линиями) в предположении образования вюстита стехиометрического состава (I участок — до 13,3%, II — до 40%). Этот сдвиг обусловлен, как и в системе Fe—O , увеличением нестехиометрии x вюстита Fe_{1-x}O с уменьшением равновесного давления кислорода и некоторым ростом x с температурой. Отсюда следует, что восстановление ферритов-гранатов иттрия и гадолиния и твердого раствора $\text{Y}_{1,5}\text{Gd}_{1,5}\text{Fe}_3\text{O}_{12}$ идет по одной схеме. Первая стадия (I участок рис. 1, реакция (1)) заканчивается полным распадом феррита-граната р.з.э. на ортоферрит и вюстит. На втором участке происходит восстановление вюстита до металлического железа. На третьем участке ортоферрит диссоциирует до R_2O_3 и Fe . Значения $\lg P_{\text{O}_2}$ зависят от природы р.з.э. В работе (18) приведены данные для всех RFeO_3 (где $\text{R}=\text{p.з.э. и Y}$).

A priori можно предположить, что такая «схема» восстановления будет наблюдаться для всех $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (R^{3+} = ион лантаноидного ряда) и их бинарных твердых растворов $\text{R}_{3c}^{\text{I}} \text{R}_{3(1-c)}^{\text{II}} \text{Fe}_5\text{O}_{12}$ или более сложных изоморфных растворов такого типа. Поскольку изменение P_{O_2} реакции (1), как следует из нашего исследования, целиком определяется составом вюстита, то, по-видимому, значения $\lg P_{\text{O}_2}$ для всех ферритов-гранатов редкоземельных элементов или их твердых растворов $\text{R}_{3c}^{\text{I}} \text{R}_{3(1-c)}^{\text{II}} \text{Fe}_5\text{O}_{12}$ будут очень близкими или почти равными. Однако это предположение требует экспериментальной проверки.

Институт металлургии
Уральского научного центра Академии наук СССР
Свердловск

Поступило
24 VIII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Преображенский, Теория магнетизма, магнитные материалы и элементы, М., 1972, стр. 170.
- ² F. Euler, J. A. Bruce, *Acta crystallogr.*, v. 19, 971 (1965).
- ³ Б. В. Милль, Сборн. Магнитные и кристаллохимические исследования ферритов, М., 1971, стр. 56.
- ⁴ К. П. Белов, Ферриты в сильных магнитных полях, «Наука», 1972.
- ⁵ D. Elwell, A. Dixon, *Solid-State Commun.*, v. 68, 587 (1968).
- ⁶ А. М. Балбашов, А. Я. Червоненкис, Докл. научно-технич. конфер. по итогам н.и. работ за 1968–1969 г., Московск. энергетич. инст. М., 1969, стр. 145.
- ⁷ F. Bertaut, F. Forrat, C. R., v. 244, 1, 96 (1957).
- ⁸ E. E. Anderson, J. R. Cunningham, G. E. McDuffie, *Phys. Rev.*, v. 116, 3, 624 (1959).
- ⁹ G. Villers, J. Lories, C. Claude, C. R., v. 247, 8, 710 (1958).
- ¹⁰ D. R. Douslin, *J. Chem. Thermodynamics*, v. 3, 2, 137 (1971).
- ¹¹ Г. И. Чуфаров, А. Н. Мень и др., Термодинамика процессов восстановления окислов металлов, М., 1970.
- ¹² S. Geller, E. Wood, *Acta crystallogr.*, v. 9, 7 (1956).
- ¹³ S. Geller, *Acta crystallogr.*, v. 11, Part 8, № 10, 563 (1958).
- ¹⁴ J. Bransky, A. Z. Hed, *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 51, 4, 231 (1968).
- ¹⁵ L. S. Darken, R. W. Gurry, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 67, 1398 (1945).
- ¹⁶ E. R. Jette, F. Foote, *J. Chem. Phys.*, v. 1, 29 (1933).
- ¹⁷ P. Vallet, P. Raccach, C. R., v. 261, 4396 (1956).
- ¹⁸ С. А. Леонтьев, Ю. П. Воробьев и др., ДАН, т. 209, № 3, 618 (1973).
- ¹⁹ А. Р. Кауль, Автореф. кандидатской диссертации, МГУ, 1973.
- ²⁰ Ю. П. Воробьев, С. А. Леонтьев и др., ДАН, т. 204, № 3, 619 (1972).