

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 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$,
 $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ И $\text{Y}_{1,5}\text{Gd}_{1,5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

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 существующих 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 $\text{Y}_{1,5}\text{Gd}_{1,5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 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 CrK_{α} - и FeK_{α} -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 ($\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$) 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 $\lg P_{\text{O}_2}(g)$. 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 $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и RFeO_3 остаются постоянными, тогда как параметр вюстита (a_b) — растет (см. табл. 1). Значения параметров согласуются с данными: $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (7), $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (7), $\text{Y}_{1,5}\text{Gd}_{1,5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (8, 9), YFeO_3 (12, 13), GdFeO_3 (12), для $\text{Y}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ литературных данных не найдено.

На рис. 2 показано изменение a_b от $\lg P_{\text{O}_2}$ при 1000° С (прямая 1). Используя данные $\lg P_{\text{O}_2}$ (состав) (14, 15) и a_b (состав) (16) для системы Fe—O, построена зависимость $\lg P_{\text{O}_2}(a_b)$ (рис. 2, прямая 2). Из одинакового на-

Таблица 1

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

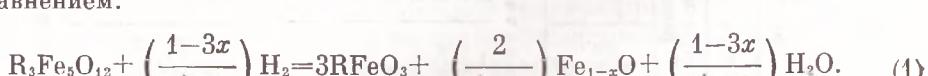
Y ₃ Fe ₅ O ₁₂										Gd ₃ Fe ₅ O ₁₂										Y _{1,5} Gd _{1,5} Fe ₅ O ₁₂											
g, %	$\lg P_{O_2}$ (P_{O_2} , атм)		Параметры кристаллических решеток, Å								$\lg P_{O_2}$ (P_{O_2} , атм)		Параметры кристаллических решеток, Å								$\lg P_{O_2}$ (P_{O_2} , атм)		Параметры кристаллических решеток, Å								
	Y ₂ Fe ₅ O ₁₂ $\pm 0,005$		Fe _{1-x} O $\pm 0,005$		YFeO ₃				Gd ₂ Fe ₅ O ₁₂ $\pm 0,005$		Fe _{1-x} O $\pm 0,005$		GdFeO ₃				Y _{1,5} Gd _{1,5} Fe ₅ O ₁₂ $\pm 0,005$		Fe _{1-x} O $\pm 0,005$		Y _{0,5} Gd _{0,5} FeO ₃										
	a	b	c		a	b	c		a	b	c		a	b	c		a	b	c		a	b	c		a	b	c				
При температуре 900°																															
5,2	-14,25	12,373	—	5,282	5,590	7,589	17,8	-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	5,304	5,594	7,638*											
32,0	-16,65	—	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	-16,99	—	—	5,283	5,586	7,588*	16,9	-16,60	—	4,311	5,354	5,611	7,666*	34,8	-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	7,682*	28,0	-14,62	—	4,310	5,309	5,586	7,631*											
47,7	-14,90	—	—	5,276	5,587	7,595*				—	5,347	5,610	7,682*	61,2	-15,30	—	—	5,310	5,590	7,632*											

* Параметры Y₂O₃ и Gd₂O₃ не вычислялись, а размер элементарной ячейки металлического железа 2,860 \pm 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_{Fe} (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.

Из сказанного выше следует, что при восстановлении ферритов-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 эквимолярного твердого раствора может быть описан уравнением:

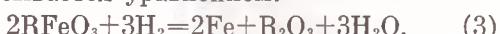


На втором участке (рис. 1) образовавшийся ранее вюстит восстанавливается до металлического γ -железа по реакции:



Параметры кристаллических решеток Fe_{1-x}O и Fe, как и P_{O_2} , остаются постоянными, что согласуется с правилом фаз. Значения $\lg P_{\text{O}_2}$ 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 $\lg P_{\text{O}_2}$ согласуются с данными: для YFeO_3 (^{18, 19}) GdFeO_3 (^{18, 20}), для $\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{FeO}_3$ значений $\lg P_{\text{O}_2}$ в литературе нами не обнаружено. Постоянство a_{Fe} ($2,862 \pm 0,005 \text{ \AA}$) 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-

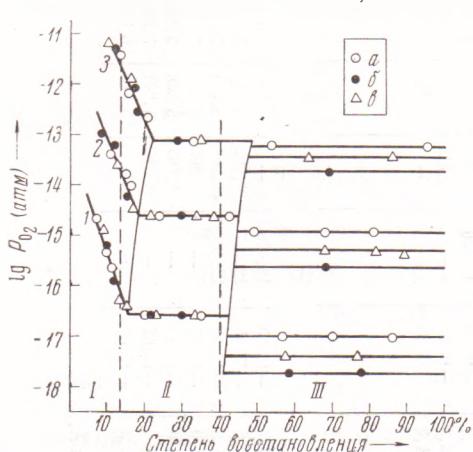


Рис. 1. Зависимость равновесного давления кислорода от степени восстановления $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (a), $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (b) и $\text{Y}_{1.5}\text{Gd}_{1.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (c). 1 — 900° , 2 — 1000° , 3 — 1100°C

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 эквимолярного твердого раствора может быть описан уравнением:

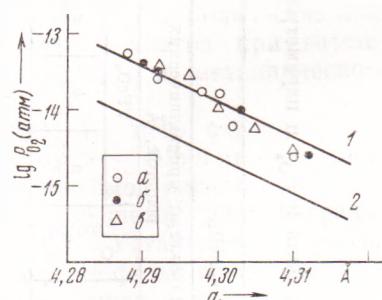


Рис. 2. Зависимость параметра кристаллической решетки вюстита от равновесного давления кислорода при температуре 1000°C . 1 — экспериментальные данные при восстановлении $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (a), $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (b) и $\text{Y}_{1.5}\text{Gd}_{1.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (c), 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 $\text{Y}_{1.5}\text{Gd}_{1.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 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 R=р.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 $\text{R}_{3c}^I \text{R}_{3(1-c)}^{II} \text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 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 $\text{R}_{3c}^I \text{R}_{3(1-c)}^{II} \text{Fe}_5\text{O}_{12}$ будут очень близкими или почти равными. Однако это предположение требует экспериментальной проверки.

Институт metallurgии
Уральского научного центра Академии наук СССР
Свердловск

Поступило
24 VIII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. B. 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. Миль, 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 A. M. Балбашов, А. Я. Червоненкис, Докл. научно-технич. конфер. по итогам и.и. работ за 1968–1969 г., Московск. энергетич. инст. М., 1969, стр. 145. ⁷ F. Berlaut, 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. Loriers, 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. Raccah, C. R., v. 261, 4396 (1965). 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).