

СВС ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ФЕРРИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

М.В.КУЗНЕЦОВ, канд. хим. наук;
Ю.Г.МОРОЗОВ, канд. физ.-мат.наук

In the conferring the effects of applying of chemical and physical actions are considered at deriving ferrites by the method of self-propagating high-temperature synthesis (SHS). The advantages of SHS-technology, as contrasted to by other expedients of synthesis of similar compounds were discussed. Is reviewed of features of embodying of the mechanism of reactionary interaction in SHS-systems for production of different classes of ferrites. The results of examination of the magnetic properties of SHS-ferrites are resulted.

Материалы на основе ферритов находят широкое применение в приборостроении, радиоэлектронике, электротехнической промышленности и в других отраслях науки и техники. Постоянное расширение областей применения ферритов и повышение требований к разрабатываемым на их основе устройствам определяют актуальность поиска путей улучшения свойств существующих и создания новых ферритовых материалов, изыскания эффективных путей управления их свойствами, стабильностью и воспроизводимостью этих свойств, а также разработки новых технологических приемов изготовления ферритовых изделий. Одним из методов улучшения структурных и магнитных свойств ферритов является химический метод: введение в состав базовой системы различного рода добавок, способствующих формированию допированных структур. С точки зрения создания ферритов с новыми магнитными свойствами, большой интерес представляет изучение влияния замещения части ионов железа Fe^{3+} ионами других трехвалентных металлов, в частности хрома. Наиболее просто это можно осуществить с помощью метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), который обеспечивает безотходный синтез широкого круга неорганических соединений, в том числе ферритов, с высокой степенью химического превращения. Обычные печные методы получения ферритов являются весьма энергоемкими, длительными и зачастую не обеспечивают нужное качество материала, особенно на стадии первичной ферритизации. Другим эффективным путем улучшения магнитных и структурных характеристик материалов представляется использование различных физических воздействий как в процессе горения, так и на стадии остывания продуктов

синтеза при формировании их кристаллической структуры. Особенно интересно в этом смысле использование постоянного магнитного поля, которое позволяет бесконтактным способом менять условия реализации СВС-процессов и влиять на физические свойства получаемых материалов.

СВС ферритов щелочных металлов

При синтезе ферритов щелочных металлов (ЩМ) необходимые температуры спекания велики (~1500 К), что приводит, при многостадийном отжиге исходных реагентов, к потерям оксидов щелочных металлов, отличающихся заметной летучестью при данных температурах. В связи с этим необходим предварительный обжиг шихты при температурах на 200 - 300 К ниже температуры синтеза. Именно с этой точки зрения для получения ферритов щелочных металлов целесообразно применение метода СВС – ввиду высокой скорости и более низкой температуры процесса. Синтез ферритов ЩМ всех типов осуществляется на воздухе с использованием пероксидных соединений этих металлов в качестве твердых окислителей и порошка железа в качестве горючего по общей схеме: $Me_xO_2 + Fe + Fe_2O_3 \rightarrow MeFe_5O_8 (Me_2O \cdot Fe_2O_3)$.

В качестве поставщиков щелочных металлов (Me) в процессах синтеза применяются пероксиды и надпероксиды натрия ($x = 1$ или 2), калия ($x = 1$) и лития ($x = 2$). Выбор окислителя определяется следующими факторами.

◆ Порошок железа Р-10 переходит в реакционноспособное состояние при $T \sim 470$ К. В системе $Fe - O_2$ интенсивное окисление порошка железа протекает в температурном диапазоне 530 - 920 К с максимумом при 720 К. Процесс сильно экзотермичный и сопровождается увеличением массы шихты, что соответствует протеканию в системе реакции $Fe + 0,5O_2 \rightarrow FeO$. Дальнейшее повышение температуры до 1520 К приводит к уменьшению скорости окисления вследствие образования Fe_2O_3 и появления фильтрационных затруднений при поставке кислорода в шихту.

◆ Использование пероксидных соединений ЩМ в процессах горения является предпочтительным в сравнении с использованием оксидов или карбонатов, применяемых в керамической технологии. Пероксиды

содержат значительно большее количество лабильного кислорода в структуре в сравнении с оксидами. Кроме того, их использование исключает попадание в конечный продукт углеродсодержащих примесей – продуктов разложения карбонатов.

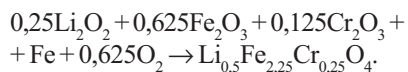
♦ Характерные температуры процессов десорбции: $2\text{NaO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ (470 - 570 K); $2\text{KO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ (400 - 570 K); $\text{Li}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + 0,5\text{O}_2$ (600 - 670 K); $\text{Na}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} + 0,5\text{O}_2$ (> 900 K); $\text{K}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{O} + 0,5\text{O}_2$ (> 820 K). При СВС имеет место значительный температурный градиент в системе – увеличение температуры на несколько сотен градусов Кельвина в первые 1-2 с, что обеспечивает быстрое разложение пероксидов с большим выделением кислорода. Температуры разложения пероксидов перекрывают температурную область окисления железа. Основной процесс выделения кислорода протекает в зоне прогрева перед фронтом горения, что обеспечивает его приток в зону реакции и протекание процесса в режиме самораспространения. Частичное разбавление железа Fe_2O_3 (средний размер частиц 1,3 мкм) преследует цель оптимизации температуры и скорости горения. Рентгенографический анализ показывает в конечных продуктах исследованных систем наличие только следующих кристаллографических фаз: кубической K_2FeO_4 ($a = 0,799$ нм); β - орторомбической NaFeO_2 ($a = 0,567$ нм; $b = 0,715$ нм; $c = 0,527$ нм); а также кубических фаз: α - LiFe_5O_8 ($a = 0,834$ нм) и LiFeO_2 (0,414 нм).

При образовании $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ процесс горения протекает при температуре ниже точки Кюри не только исходных компонентов реакции, но и конечного продукта. Это делает возможным использование магнитных полей, приложенных к зоне реакции, в целях управления процессом структурообразования и, соответственно, свойствами конечного продукта в различных системах, содержащих магнитные составляющие. Кроме того, высокие значения намагниченности насыщения и относительно невысокие температуры процессов горения делают феррит лития $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ наиболее подходящим соединением для исследования процессов изовалентного замещения в ферритовых структурах шпинельного типа, содержащих щелочные металлы. Общая формула структур шпинельного типа имеет вид



где L – параметр обращенности. У нормальной шпинели $L = 0$, а у обращенной $L = 1$. Кубические ферриты со структурой обращенной шпинели, к которым и относится феррит лития, широко известны как объекты лабораторных исследований и промышленные продукты ввиду перспективности их использования в качестве компонентов устройств, работающих в микроволновом диапазоне, элементов памяти и телефокусировки, а также в высокочастотных сотовых телефонах и т.д.

Процессы синтеза допированных хромом структур осуществляются на воздухе с применением твердых окислителей например по схеме:



Лимитирующей стадией в процессе синтеза является стадия окисления порошка железа кислородом. Дополнительный кислород, необходимый для формирования стехиометрической структуры, диффундирует в зону реакции из воздуха.

Процессы горения осуществляются во всех системах как в отсутствие поля (I), так и в магнитном поле с индукцией 1,1 Тл (II) с использованием постоянного магнита цилиндрической формы (см. таблицы). Процессы горения в данном классе сложных оксидных материалов относятся к низкотемпературным и низкоскоростным. При использовании магнитного поля в процессе синтеза температуры и скорости горения существенно увеличиваются. В магнитном поле частицы магнитных компонентов вместе с разбавителями выстраиваются вдоль силовых линий поля, в результате чего шихта становится анизотропной, и условия распространения фронта горения (в результате увеличения эффективной теплопроводности и уменьшения теплопотерь) в направлении поля улучшаются. Образцы ферритов, полученные в магнитном поле, проявляют ярко выраженную анизотропию спонтанной намагниченности при заметном текстурировании. Структуры, полученные в результате горения в магнитном поле, наследуют характер распределения частиц металла после их перегруппировки под действием магнитного поля. После завершения процесса горения и остывания на месте анизотропно распределенных цепочек частиц остаются ориентированные элементы каркаса продуктов реакции. Результаты рентгенофазового анализа показывают, что продукты СВС после дополнительной термообработки (в данном случае температура отжига после СВС 1420 K, продолжительность 2 ч) представляя собой однофазные кубические структуры шпинельного типа (табл. 1).

Измерения магнитных характеристик (σ_{max} – максимальная намагниченность, σ_r – остаточная намагниченность и H_c – коэрцитивная сила) показывают, что введение иона-активатора (хрома) в структуру шпинельных ферритов оказывает сильное воздействие на эти величины. Отмечено систематическое убывание остаточной намагниченности и намагниченности насыщения с увеличением x вследствие появления изменений в структуре межатомных взаимодействий. Коэрцитивная сила, напротив, имеет устойчивую тенденцию к возрастанию с увеличением содержания хрома, что связано с возрастанием количества однодоменных структур в виде кластеров (табл. 2).

СВС ферритов магния и цинка

В ряду ферритов-шпинелей интерес вызывают не только простые ферриты с одним характеризующим элементом, но и смешанные ферриты, представляющие собой твердые растворы простых ферритов. Один из примеров соединений данного класса – магниевый феррит $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x = 0 - 1,0$), являющийся твердым раствором феррита магния со структурой смешанной шпинели и феррита цинка со структурой нормальной шпинели. Максимальной намагниченностью насыщения в ряду соединений $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ обладает структура $Mg_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$. Шпинельные ферриты общей формулы MFe_2O_4 ($M = Mg, Zn, Mg_{0,5}Zn_{0,5}$) синтезируются с помощью реакций горения в смесях порошков металлов с порошками оксидов на воздухе и в атмосфере кислорода внутри постоянного магнита (индукция 1,1 Тл). Уравнения реакций для синтеза различных соединений выглядят следующим образом:

$$MgO + 1,25 Fe + 0,375 Fe_2O_3 + 0,9375 O_2 \rightarrow MgFe_2O_4; \quad (1)$$

$$Zn + Fe_2O_3 + 0,25 NaClO_4 \rightarrow ZnFe_2O_4 + 0,25 NaCl; \quad (2)$$

$$MO + Fe + 0,5 Fe_2O_3 + 0,375 NaClO_4 \rightarrow MFe_2O_4 + 0,375 NaCl \quad (M = Mg; Zn); \quad (3)$$

$$0,5 MgO + 0,5 ZnO + 0,35 Fe_2O_3 + 0,15 Cr_2O_3 + Fe + 0,375 NaClO_4 \rightarrow Mg_{0,5}Zn_{0,5}Fe_{1,7}Cr_{0,3}O_4 + 0,375 NaCl. \quad (4)$$

Реакции в отсутствие магнитного поля протекают в волне горения оранжевого цвета со скоростью ~ 2 мм/с и максимальной температурой реакции порядка 1220 К. Продукты горения представляют собой темные порошки: фиолетово-серый $MgFe_2O_4$ и оранжево-коричневый $ZnFe_2O_4$. Лимитирующей стадией в процессах горения является окисление порошков переходных металлов (Fe, Zn) кислородом из внешнего источника, или реакционным кислородом. Перхлорат натрия и перхлораты других щелочных и щелочно-земельных металлов используются в качестве твердых окислителей в процессах горения. Данные соединения разлагаются при относительно невысоких температурах (~ 870 К) с интенсивным выделением кислорода и образованием побочного продукта реакций горения – хлорида натрия. Побочный продукт не образует каких-либо смешанных соединений с ферритовыми материалами, а расплавы хлоридов металлов при температурах синтеза могут играть роль смачивающих агентов, улучшающих диффузию других реагирующих ионов и, следовательно, способствующих распространению СВС-реакции в системе путем преодоления барьера твердофазной диффузии. Реакции в магнитном поле с индукцией 1,1 Тл характеризуются существенно более высокими скоростями распространения ~ 5 мм/с и температурами ~ 1320 К. При синтезе простого шпинельного феррита цинка температура дополнительной термообработки составляла 1420 К в течение 2 ч. При синтезе ферритов магния, магниевый-цинковых ферритов и за-

мещенных хромом структур температура отжига поднималась до 1670 К (2 ч) из-за повышения термостабильности продукта с увеличением содержания хрома и более сложного характера распределения атомов в подрешетках смешанной шпинели.

Данные рентгенофазового анализа говорят об образовании однофазных шпинельных структур в результате всех проведенных синтезов (см. уравнения (1) - (4)). Средний размер кристаллитов продуктов синтеза составляет порядка 20 нм после СВС и 30 - 50 нм после дополнительной термообработки. В замещенных хромом структурах $Mg_{0,5}Zn_{0,5}Fe_{2-x}Cr_xO_4$ имеет место убывание величины кубического параметра a с увеличением содержания хрома. Величина a для образцов с одинаковой химической композицией серии (I) была существенно выше, чем для образцов серии (II), что связано с эффектом "компрессии" элементарной ячейки продукта синтеза в результате воздействия магнитного поля (см. табл. 1).

Все исследованные материалы представляют собой магнитомягкие ферриты со сравнительно высокими значениями намагниченности, низкой коэрцитивной силой и минимальным гистерезисом (см. табл. 2). Намагниченность насыщения феррита магния $MgFe_2O_4$, полученного в результате реакции в магнитном поле, возрастает на 14% по сравнению с образцами серии (I). В хромзамещенном материале введение Cr^{3+} оказывает сильное влияние на магнитные характеристики, измеренные при комнатной температуре. Существенная разница значений магнитных характеристик образцов серий (I) и (II) (особенно при $x = 0$) связана со значительным улучшением магнитной текстурированности образцов в процессе горения, которая сохраняется даже после дополнительной термообработки.

СВС гексаферрита бария

Среди ферритов с гексагональной структурой наибольший интерес представляют гексаферриты М-типа общей формулы $MFe_{12}O_{19}$ ($M = Ba; Sr; Pb$) как в незамещенной, так и в допированной форме. Они широко используются при изготовлении записывающих устройств, таких, как магнитные ленты, кредитные карточки, постоянных магнитов и т.д. При введении хрома в структуру базового соединения образуются составы типа $MFe_{12-x}Cr_xO_{19}$, использование которых обусловлено большой величиной H_c , ввиду наличия магнитокристаллической анизотропии, высокодисперсной структурой зерен и значительной химической стабильностью. Вместо стадии первичной ферритизации в стандартных керамических методах синтеза гексагональных ферритов представляется перспективным использовать процесс СВС в смесях, содержащих твердые окислители – пероксиды щелочно-земельных металлов или свинца. Детальные исследования про-

Таблица 1

Параметры элементарных ячеек ферритов: $Li_{0,5}Fe_{2,5-x}Cr_xO_4$ - (I) – СВС-процесс с последующей термообработкой при 1420 К, 2 ч; (II) – СВС-процесс в магнитном поле 1,1 Тл с последующей термообработкой при 1420 К, 2 ч; $Mg_{0,5}Zn_{0,5}Fe_{2-x}Cr_xO_4$ – серии (I) и (II) – 1670 К, 2 ч; $Y_3Fe_{5-x}Cr_xO_{12}$ – серии (I) и (II) – 1720 К, 4 ч

| $Li_{0,5}Fe_{2,5-x}Cr_xO_4$ | | |
|-----------------------------------|--------|--------|
| x | (I) a | (II) a |
| 0 | 0,8342 | 0,8321 |
| 0,25 | 0,8327 | 0,8302 |
| 0,75 | 0,8303 | 0,8295 |
| 1,25 | 0,8297 | 0,8281 |
| 1,75 | 0,8288 | 0,8275 |
| 2,00 | 0,8285 | 0,8265 |
| $Mg_{0,5}Zn_{0,5}Fe_{2-x}Cr_xO_4$ | | |
| 0 | 0,8416 | 0,8415 |
| 0,3 | 0,8408 | 0,8399 |
| 0,6 | 0,8398 | 0,8379 |
| 0,9 | 0,8375 | 0,8369 |
| 1,2 | 0,8373 | 0,8367 |
| 1,5 | 0,8362 | 0,8334 |
| $Y_3Fe_{5-x}Cr_xO_{12}$ | | |
| 0 | 1,2374 | 1,2365 |
| 0,1 | 1,2366 | 1,2363 |
| 0,2 | 1,2362 | 1,2353 |
| 0,3 | 1,2359 | 1,2345 |
| 0,4 | 1,2347 | 1,2343 |
| 0,5 | 1,2343 | 1,2341 |

цесса замещения железа хромом в данном классе ферритов проведены на примере гексаферрита бария. Процесс СВС осуществлялся в смесях, содержащих Fe_2O_3 , Fe, BaO_2 и Cr_2O_3 . Избыток пероксида бария по отношению к железу используется для уменьшения количества примесей гематита в СВС-продукте. СВС-реакция протекает в результате экзотермического окисления порошка железа кислородом, выделившимся при разложении пероксида бария в температурном диапазоне 720 - 920 К. Пример процесса СВС допированного гексаферрита бария выглядит следующим образом:



Лимитирующей стадией процесса в данном случае является диффузия кислорода во внутренние об-

Таблица 2

Магнитные характеристики ферритов: $Li_{0,5}Fe_{2,5-x}Cr_xO_4$ - (I) – СВС-процесс с последующей термообработкой при 1420 К, 2 ч, (II) – СВС-процесс в магнитном поле 1,1 Тл с последующей термообработкой при 1670 К, 2 ч; $Mg_{0,5}Zn_{0,5}Fe_{2-x}Cr_xO_4$ – серии (I) и (II) – 1670 К, 2 ч; $BaFe_{12-x}Cr_xO_{19}$ – серии (I) и (II) – 1470 К, 2 ч; $Y_3Fe_{5-x}Cr_xO_{12}$ – серии (I) и (II) – 1720 К, 4 ч; $LaFe_{1-x}Cr_xO_3$ – серии (I) и (II) – 1670 К, 36 ч

| $Li_{0,5}Fe_{2,5-x}Cr_xO_4$ | | | | | | |
|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|---------------------|-----------------------------------|-------------------------------|-----------------|
| x | (I) | | | (II) | | |
| | σ_{max} , мкВб· м/кг | σ_r , мкВб· м/кг | H_c , кА/ м | σ_{max} , мкВб· м/кг | σ_r , мкВб· м/кг | H_c , кА/м |
| 0 | 74,5 | 3,9 | 2,9 | 74,9 | 1,6 | 2,1 |
| 0,5 | 40,6 | 4,8 | 3,7 | 44,4 | 1,8 | 2,2 |
| 1,5 | 3,0 | 0,5 | 5,3 | 3,5 | 0,5 | 4,8 |
| 2,0 | 0,5 | 0,025 | 13,1 | 0,38 | 0,01 | 5,2 |
| $Mg_{0,5}Zn_{0,5}Fe_{2-x}Cr_xO_4$ | | | | | | |
| 0 | 74,8 | 2,3 | 1,6 | 99,9 | 1,9 | 1,5 |
| 0,3 | 40,8 | 1,5 | 1,2 | 43,0 | 1,6 | 1,2 |
| 0,6 | 1,1 | 1,3 | 8,5 | 22,5 | 0,88 | 1,1 |
| 1,2 | 2,6 | 0,035 | 1,6 | 2,8 | 0,13 | 2,2 |
| $BaFe_{12-x}Cr_xO_{19}$ | | | | | | |
| 0 | 52,8 | 30,5 | 220 | 66,9 | 29,5 | 80 |
| 2,0 | 40,1 | 25,5 | 348 | 43,6 | 26,5 | 211 |
| 4,0 | 13,6 | 8,9 | 370 | 18,3 | 11,8 | 183 |
| 6,0 | 4,8 | 2,6 | 251 | 7,8 | 5,5 | 131 |
| $Y_3Fe_{5-x}Cr_xO_{12}$ | | | | | | |
| 0 | 18,4 | 1,30 | 0,39 | 19,9 | 1,75 | 0,33 |
| 0,1 | 19,3 | 1,62 | 0,36 | 20,4 | 1,93 | 0,25 |
| 0,3 | 25,5 | 2,66 | 0,25 | 26,6 | 3,00 | 0,27 |
| 0,5 | 23,1 | 2,18 | 0,45 | 23,6 | 2,26 | 0,37 |
| $LaFe_{1-x}Cr_xO_3$ | | | | | | |
| 0 | 1,24 | 0,73 | 167 | 0,94 | 0,63 | 353 |
| 0,10 | 0,63 | 0,43 | 372 | 0,92 | 0,63 | 357 |
| 0,40 | 1,55 | 0,92 | 117 | 2,16 | 0,98 | 76,4 |
| 1,0 | 0,14 | 0,01 | 12,7 | 0,10 | 0,01 | 18,3 |

ласти реагирующей смеси. Температуры процессов синтеза составляют ~ 1270 К, а скорости горения 1 - 2 мм/с. При использовании магнитных полей с индукцией 1,1 Тл в процессах синтеза существенно увеличиваются температуры и скорости горения до 1470 К и ~ 5 мм/с соответственно. Были синтезированы две серии незамещенных и допированных хромом образцов $BaFe_{12-x}Cr_xO_{19}$: СВС в отсутствие магнитного поля и СВС в магнитном поле с индукцией 1,1 Тл с дополнительной термообработкой при 1470 К (2 ч).

Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза показывает, что они представляют собой смесь фаз, основной из которых является гексаферрит бария $BaFe_{12}O_{19}$. В состав образца, синтезированного в маг-

нитном поле, входят две разделенные между собой части. Центральная часть, характеризующаяся металлическим блеском и большей твердостью, включает в себя Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , BaFe_2O_4 , BaO и BaO_2 , а периферийная часть, более хрупкая и ломкая, состоит из Fe_3O_4 , Fe_2O_3 и BaFe_2O_4 . Все синтезированные гексаферриты обладают орторомбической структурой элементарной ячейки типа магнетоплюмбита (табл. 3). С увеличением содержания хрома в структуре x имеет место уменьшение величин параметров a и c , которое носит линейный характер, а также снижение размера кристаллитов от ~ 55 нм при $x \leq 2,0$ до ~ 40 нм при $x = 6,0$. Кроме того, введение хрома в структуру гексаферрита бария приводит к уменьшению температуры Кюри для допированных образцов. Наиболее важным аспектом воздействия добавки Cr на магнитные свойства СВС-ферритов является увеличение размера однодоменных зерен продукта синтеза с ростом x . В допированных хромом ферритах с ростом x размер однодоменных зерен увеличивается от $\sim 0,8$ мкм при $x = 0$ до 3 мкм при $x = 3,0$. После достижения критического размера зерен (при $x = 2,0$) и дальнейшего роста x имеет место тенденция уменьшения размеров кристаллитов. Использование магнитного поля, помимо увеличения значения намагниченности, вызывает также существенный эффект магнитного «смягчения», т.е. уменьшения коэрцитивной силы СВС-ферритов (см. табл. 2).

СВС феррита-граната иттрия

Перспективность использования ферритов-гранатов определяется возможностью выращивания из этих составов монокристаллов, наличием ферриманнитного резонанса, оптических абсорбционных свойств, магнитного вращения плоскости поляризации и др. С кристаллографической точки зрения, это – наличие кубической симметрии и присутствие в структуре только трехвалентных ионов металлов. В этой связи изо-валентное замещение части ионов Fe^{3+} ионами Cr^{3+}

представляется весьма перспективным. Процесс получения недопированного и хромзамещенного иттриевого феррита-граната (ИФГ) $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0,6$) с применением СВС осуществляется на воздухе и включает в себя две стадии: 1 – реакция горения в смеси, содержащей в стехиометрических соотношениях Y_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe , Cr_2O_3 и NaClO_4 в магнитном поле с индукцией 1,1 Тл или в отсутствие поля; 2 – термообработка дробленого продукта первичной ферритизации при 1720 К (4 ч). Пример реакции горения при синтезе $\text{Y}_3\text{Fe}_{4,7}\text{Cr}_{0,3}\text{O}_{12}$:

$$3\text{Y}_2\text{O}_3 + 1,2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0,3\text{Cr}_2\text{O}_3 + 7\text{Fe} + 2,625\text{NaClO}_4 \rightarrow 2\text{Y}_3\text{Fe}_{4,7}\text{Cr}_{0,3}\text{O}_{12} + 2,625\text{NaCl}.$$

Хлорид частично возгоняется в процессе синтеза, а оставшаяся его часть может быть легко удалена любыми растворителями или дистиллированной водой. Технологический выигрыш, по сравнению со стандартными керамическими методами, состоит в уменьшении времени первичной ферритизации с 24 ч (отжиг при 970 - 1120 К) до 10 с в условиях СВС.

Рентгеновские исследования продуктов синтеза после дополнительной термообработки показывают однофазные кубические структуры (см. табл. 1).

Характер изменения магнитных параметров хромзамещенных ИФГ обеих серий примерно одинаков, хотя у образцов с одинаковой химической композицией при синтезе в магнитном поле увеличивается намагниченность насыщения и снижается коэрцитивная сила (см. табл. 2).

СВС ортоферрита лантана

Ортоферрит лантана LaFeO_3 , так же, как и ортохромит аналогичного состава, относится к антиферромагнетикам со слабым спонтанным магнитным моментом. Структура ортоферритов редкоземельных металлов включает в себя ионы только трехвалентных металлов, что, наряду с ферритами-гранатами, делает соединения данного типа чрезвычайно привлекательными с точки зрения исследования в них процессов

Таблица 3

Структурные параметры $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$, синтезированного в режиме СВС с последующей термообработкой при 1470 К (2 ч), и промышленного гексаферрита бария, синтезированного стандартным керамическим методом

| x | a , нм | c , нм | Чистота, % | d , нм |
|-----------------------------|----------|----------|------------|----------|
| СВС | | | | |
| 0 | 0,58899 | 2,31963 | 93,7 | 55,1 |
| 1,0 | 0,58850 | 2,31728 | 93,0 | 56,3 |
| 2,0 | 0,58775 | 2,31329 | 92,5 | 52,6 |
| 4,0 | 0,58618 | 2,30335 | 84,9 | 47,5 |
| 6,0 | 0,58484 | 22,9549 | 67,6 | 41,0 |
| СВС в магнитном поле 1,1 Тл | | | | |
| 0 | 0,58879 | 2,32023 | 97,7 | 53,1 |
| 1,0 | 0,58840 | 2,31713 | 94,6 | 48,1 |
| 4,0 | 0,58613 | 2,30364 | 86,5 | 45,5 |
| Промышленный образец | | | | |
| 0 | 0,58972 | 2,32116 | 100,0 | 42,0 |

Таблица 4

Параметры элементарных ячеек $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, полученного в режиме СВС:

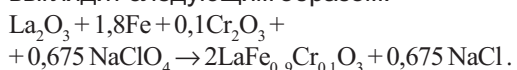
(I) – СВС-процесс с последующей термообработкой при 1670 К, 36 ч;

**(II) – СВС-процесс в магнитном поле 1,1 Тл
с последующей термообработкой при 1670 К, 36 ч**

| x | (I) | | | | (II) | | | |
|------|----------|----------|----------|-----------------------|----------|----------|----------|-----------------------|
| | a , нм | b , нм | c , нм | V , нм ³ | a , нм | b , нм | c , нм | V , нм ³ |
| 0 | 0,5560 | 0,5551 | 0,7854 | 0,2424 | 0,5550 | 0,5543 | 0,7843 | 0,2413 |
| 0,10 | 0,5552 | 0,5545 | 0,7839 | 0,2413 | 0,5548 | 0,5539 | 0,7836 | 0,2408 |
| 0,25 | 0,5543 | 0,5530 | 0,7833 | 0,2401 | 0,5540 | 0,5525 | 0,7830 | 0,2397 |
| 0,40 | 0,5530 | 0,5522 | 0,7810 | 0,2385 | 0,5528 | 0,5517 | 0,7802 | 0,2379 |
| 0,55 | 0,5525 | 0,5511 | 0,7801 | 0,2307 | 0,5520 | 0,5509 | 0,7795 | 0,2370 |
| 0,70 | 0,5512 | 0,5504 | 0,7789 | 0,2363 | 0,5510 | 0,5502 | 0,7785 | 0,2360 |
| 0,85 | 0,5508 | 0,5492 | 0,7773 | 0,2351 | 0,5506 | 0,5490 | 0,7770 | 0,2349 |
| 1,00 | 0,5502 | 0,5481 | 0,7761 | 0,2340 | 0,5500 | 0,5479 | 0,7758 | 0,2338 |

изовалентного замещения. С технологической точки зрения представляется интересным использование данных соединений в устройствах резонансного типа для различных диапазонов волн, в вычислительной технике в качестве элементов памяти и логических устройств, а также в оптике для лазерных модуляторов света.

Процесс получения ортоферритов и ортохромитов $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1,0$) в режиме горения является двухстадийным, осуществляется на воздухе и включает в себя реакцию горения в стехиометрической смеси La_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe (или Cr) и NaClO_4 , рассчитанной исходя из кислородной стехиометрии конечного продукта, и дополнительный отжиг размолотого порошка продукта первичной ферритизации при 1670 К в течение 36 ч. В процессе отжига (после 12 ч) промежуточный продукт также подвергается дополнительному помолу. Реакция горения осуществляется в смеси как в отсутствие магнитного поля, так и в поле с индукцией 1,1 Тл. Температура горения и скорость горения в обеих системах имеют значения ~ 1370 К и ~ 4 мм/с соответственно. Использование реакции горения существенно ускоряет процесс синтеза по сравнению со стандартной керамической технологией, где процесс первичной ферритизации протекает при 1270 К в течение нескольких часов. Схема получения ортоферрита -хромита $\text{LaFe}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_3$ в режиме СВС выглядит следующим образом:



Продукты горения представляют собой коричневые или зелено-коричневые порошки, которые после дополнительной термообработки представляют собой однофазные орторомбические перовскитные структуры.

Убывание величин орторомбических параметров элементарных ячеек a , b и c имеет место с увеличением степени замещенности позиций железа хромом x и носит квазилинейный характер (табл. 4). Общий процент уменьшения величин параметров различен: для образцов серии (I) в диапазоне x 0 - 1,0 процент уменьшения величин a , b , c и V – 1,04; 1,26; 1,18 и 3,45 соответственно, (II) – 0,90; 1,15; 1,08 и 3,11 соответственно, что говорит об эффекте «компрессии» параметров элементарных ячеек под влиянием магнитного поля. Микроструктура продукта синтеза в данной системе и распределение элементов с высокой степенью однородности позволяют сделать вывод об образовании мелкодисперсных структур в результате допирования феррита лантана хромом.

Петли гистерезиса продуктов СВС начиная с $x = 0,1$ являются замкнутыми. При высоких концентрациях хрома у образцов обеих серий наблюдаются не гистерезисные кривые. У образцов обеих серий имеет место увеличение слабого ферромагнетизма, а максимальная намагниченность возрастает с увеличением x и имеет максимум при $x = 0,40$ (табл.2). При $x = 0,70$, значение остаточной намагниченности образцов серии I равно 0,46 мкВб·м/кг, что существенно выше, чем остаточная намагниченность образцов, синтезированных по стандартной керамической технологии (≈ 0 мкВб·м/кг). В то же время для образцов с $x = 0,70$ серии II остаточная намагниченность близка к нулю. Это позволяет путем изменения содержания хрома и значения индукции приложенного в процессе СВС поля с очень высокой точностью получать ферриты с заранее заданными значениями остаточной намагниченности, что существенно расширяет область применения таких ферритов.