

УДК 541.124+546.431+546.42

Л.А.Башкиров, профессор;
Т.А.Бутько, доцент;
Г.П.Дудчик, доцент;
А.И.Клындюк, ассистент;
Ю.Л.Костюшко, науч. сотр.;
Л.Я.Крисько, доцент;
В.В.Паньков, доцент;
Г.С.Петров, доцент;
Т.А.Шичкова, доцент;
О.А.Чеботарь, ассистент;
Г.Г.Эмелло, ст. препод.

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДЫХ
РАСТВОРОВ ФЕРРИТОВ-АЛЮМИНАТОВ, ФЕРРИТОВ-
ХРОМИТОВ БАРИЯ И СТРОНЦИЯ СО СТРУКТУРОЙ
МАГНЕТОПЛОМБИТА**

Kinetics and Mechanism of Formation of Barium and Strontium Ferrites-Aluminates, Ferrites-Chromites Solid Solutions with Magnetoplumbite Structure.

Введение

В течение последних 10 лет на кафедре физической и коллоидной химии БГТУ проведен цикл работ, посвященных изучению кинетики и механизма образования твердых растворов ферритов гексагональной структуры магнетопломбита ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$). В настоящей статье дается обзор полученных результатов, из которых лишь незначительная часть опубликована.

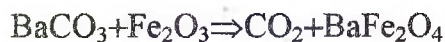
В двойных системах $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3$ образуется несколько оксидных соединений. Из них только ферриты $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) являются ферромагнитными, имеют большую величину коэрцитивной силы и служат для изготовления постоянных магнитов любой формы, включая тонкие пленки. Они имеют малую электропроводность и, следовательно, малые магнитные и диэлектрические потери до частот в несколько десятков ГГц. По этой причине на их основе разработаны многие материалы для техники СВЧ, в том числе космической радиосвязи. По сравнению с металлическими магнитами (за исключением изготовленных из сплавов типа RCO_5 , где R-редкоземельный элемент) ферритовые постоянные магниты обладают более высокой коэрцитивной силой, низкой

плотностью, высоким электросопротивлением, но более низким значением намагниченности, т.к. они являются нескомпенсированными антиферромагнетиками и их магнитный момент для одной формульной единицы ниже, чем у ферромагнитных металлов. Немаловажным является и то обстоятельство, что стоимость магнитов из ферритов бария и стронция невысока. Отмеченные преимущества, несмотря на относительно низкие значения магнитной энергии, по сравнению с материалами из интерметаллических соединений RCo_5 , определяют все возрастающий спрос на керамические магниты в таких областях, как радиотехника, электроника, станкостроение, автомобилестроение, производство товаров бытового назначения (магнитные защелки дверей мебели, холодильников).

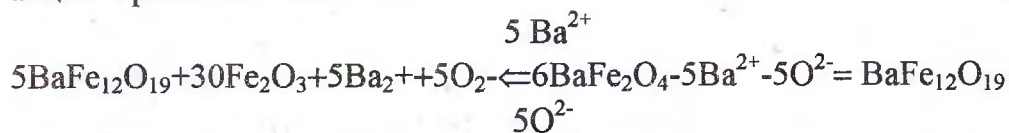
Гексаферриты типа $M(BaFe_{12}O_{19}, SrFe_{12}O_{19})$ являются магнитоодноосными ферромагнетиками с направлением легкого намагничивания по гексагональной оси c . Направления, перпендикулярные оси c (базисная плоскость), являются направлениями трудного намагничивания. Первая константа кристаллографической магнитной анизотропии K_1 велика и имеет положительный знак. Для ферритов бария и стронция при температуре 300К она соответственно равна $3,25 \cdot 10^5$ и $3,57 \cdot 10^5$ Дж/м³. Константа анизотропии K_1 определяется величиной энергии, которую надо затратить при изменении направления намагниченности от легкого к трудному. Намагниченный однажды до насыщения магнитотвердый (высококоэрцитивный) материал, например феррит бария типа M , лишь с трудом можно вернуть в размагниченное состояние, причем для этого необходимы сильные размагничивающие поля. Магнитная твердость всегда связана с анизотропией. Анизотропия препятствует вращению магнитных моментов в магнитном поле, а следовательно, и перемагничиванию или размагничиванию ферромагнитного тела. Намагничивание и перемагничивание ферромагнитов осуществляется по двум механизмам: смещение доменных границ и вращение вектора намагниченности. Наибольшую величину коэрцитивной силы следует ожидать при перемагничивании по механизму вращения, т.е. в поликристаллических телах с однодоменными размерами частиц, между которыми отсутствуют магнитные взаимодействия. Коэрцитивная сила феррита бария, рассчитанная по формуле $H_c = 2K_1/M_s$ (M_s -намагниченность, равная 380,2Гс), равна 17кЭ. В анизотропных образцах феррита бария, т.е. в образцах, у которых ось легкого намагничивания отдельных кристаллитов ориентирована в одном направлении, коэрцитивная сила практически имеет величину порядка

2кЭ. Такое низкое значение коэрцитивной силы по отношению к теоретической величине вызвано тем, что в анизотропных образцах феррита бария с однодоменным размером кристаллитов процесс намагничивания и перемагничивания осуществляется не только путем вращения магнитного момента однодоменных частиц, но и путем смещения доменных границ. Появление доменных границ у ориентированного ансамбля однодоменных частиц указывает на то, что межзеренные границы не оказывают существенного препятствия для перехода доменной границы с одного кристаллита на другой. Такой ансамбль ориентированных частиц, гексагональные оси легкого намагничивания которых параллельны друг другу, в магнитном отношении ведет себя как многодоменная частица, и процесс намагничивания осуществляется по смешанному механизму. Препятствием для смещения доменных границ служат поры и немагнитные включения. В связи с этим при изготовлении постоянных магнитов из феррита бария в исходный порошок вносят небольшое количество оксида алюминия или каолина. Так как оксид алюминия является немагнитным, то он, располагаясь между зернами спеченного феррита, оказывает сопротивление смещению границ доменов, что и приводит к повышению коэрцитивной силы. Однако при этом может возрасти пористость образца, а это отрицательно сказывается на величине остаточной индукции. Для повышения плотности керамики необходимо поднять температуру спекания, что, в свою очередь, приводит к увеличению размера частиц выше критического и, как следствие, к снижению коэрцитивной силы. Поэтому в порошки феррита бария, стронция перед спеканием вносят легкоплавкие добавки: оксиды висмута, кремния, бора и др., которые позволяют получать плотную керамику при более низких температурах. С учетом идей, изложенных в работе Н.Н.Сироты [1] по влиянию посторонних включений на коэрцитивную силу в ферромагнетике, нами предложена новая группа добавок, представляющая собой порошок магнитотвердого материала с такой же кристаллической решеткой, как и у гексагональных ферритов бария, стронция, но имеющего в несколько раз более высокую коэрцитивную силу. К ним относятся твердые растворы на основе феррита бария и стронция со структурой магнетоплюмбита, в которых ионы железа частично замещены на ионы Al^{3+} , Cr^{3+} . При таком замещении происходит уменьшение намагниченности насыщения M_s и рост коэрцитивной силы H_c , так как при этом константа магнитной анизотропии K_1 не уменьшается и $H_c=2K_1 / M_s$ [2]. В качестве таких добавок нами предложены твердые

растворы $\text{BaA}_{2,5}\text{Fe}_{9,5}\text{O}_{19}$, $\text{BaCr}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$, $\text{SrAl}_{2,5}\text{Fe}_{9,5}\text{O}_{19}$, $\text{SrCr}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$, коэрцитивная сила которых в несколько раз больше, чем у ферритов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. В процессе спекания добавка феррита-алюмината, феррита-хромита бария, стронция взаимодействует с ферритами бария, стронция по механизму взаимной диффузии ионов Ba^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , что приводит к образованию на частичках ферритов бария или стронция тонкого слоя твердого раствора гексаферрита с величиной коэрцитивной силы больше, чем у исходного феррита. Этот слой препятствует смещению доменных границ, что и приводит к повышению коэрцитивной силы и энергетического произведения (ВН) макс постоянных магнитов. Магнитные свойства твердых растворов на основе феррита бария $\text{BaFe}_{12-x}\text{M}_x\text{O}_{19}$ ($\text{M} - \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$) изучены подробно [2]. На их основе разработаны многие высокочастотные магнитные материалы. Однако до наших работ в литературе отсутствовали сведения о механизме и кинетике их образования. Ряд работ посвящен изучению механизма и кинетики образования ферритов бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [3,4] и стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ [5]. Установлено, что образование гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ при взаимодействии оксида железа с карбонатом бария протекает в две стадии:



В неизотермическом режиме при скорости нагревания 150-200 К/ч первая реакция протекает при 950-1250К, а вторая—образование феррита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ —начинает идти с 1220-1250К. Наиболее подробно взаимодействие BaFe_2O_4 с Fe_2O_3 изучено в работе [4]. Установлено, что ионы Ba^{2+} более подвижны, чем ионы Fe^{3+} , и данная реакция протекает по схеме



В ряде работ [5] показано, что образование феррита стронция $\text{FeSr}_{12}\text{O}_{19}$ при взаимодействии карбоната стронция и оксида железа, взятых в молярном соотношении 1:6, протекает через стадию образования промежуточного продукта со структурой перовскита $\text{SrFeO}_{3-\delta}$, не являющегося ферромагнетиком.

Кинетика и механизм образования твердого раствора $\text{BaAl}_{2,5}\text{Fe}_{9,5}\text{O}_{19}$

Кинетика и механизм образования $\text{BaAl}_{2,5}\text{Fe}_{9,5}\text{O}_{19}$ изучена при изотермическом нагревании в течение различного времени таблеток, спрессованных из тщательно перемешанной в вибромельнице смеси порошков оксида железа Fe_2O_3 «ММ-2», оксида алюминия Al_2O_3 марки «ч.д.а», карбоната бария BaCO_3 марки «ч», взятых соответственно в молярном соотношении 4,75:1,25:1. Таблетку диаметром 10 мм и высотой 5-6 мм помещали в платиновый стаканчик. Кварцевую трубку с образцом и термопарой, горячий спай которой касался таблетки, вносили в нагретую до нужной температуры печь через отверстие в дверце печи. В качестве регулятора температуры печи использовали прибор ВРТ-3, поддерживающий температуру в печи с точностью $\pm 5\text{K}$. Изотермический обжиг таблеток проводили при температурах 1143, 1173, 1203, 1273K в течение 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 480 мин, после чего их быстро охлаждали на воздухе. Внесенный в печь образец принимал температуру печи в течение 4-5 мин. Количество образовавшейся магнитной фазы твердого раствора феррита-алюмината определяли по величине удельной намагниченности насыщения σ_{20} , измеренной при комнатной температуре методом Фарадея в неоднородном поле 5кЭ. Температуру Кюри образовавшейся в ходе твердофазного взаимодействия ферромагнитной фазы определяли по кривой температурной зависимости удельной намагниченности. По виду этой кривой качественно судили об однородности по составу образовавшейся фазы твердого раствора $\text{BaAl}_{2,5}\text{Fe}_{9,5}\text{O}_{19}$, а по температуре Кюри - о содержании ионов алюминия в нем. Рентгенофазовый анализ полученных образцов проводили в излучении CoK_α на дифрактометре ДРОН-3.

Рентгенофазовый анализ смесей ($\text{BaCO}_3 + 4,75\text{Fe}_2\text{O}_3 + 1,25\text{Al}_2\text{O}_3$), обожженных при температуре 1173K в течение различного времени, показал, что при обжиге в течение 5 мин почти весь карбонат бария вступал в реакцию с образованием промежуточного соединения BaFe_2O_4 (рис. 1, дифрактограмма 2).

При этом на дифрактограмме этой смеси отсутствуют даже самые интенсивные рентгеновские пики феррита бария гексагональной структуры типа М. Однако при нагреве смеси в течение 10 мин на дифрактограмме уже присутствуют рентгеновские линии гексаферрита бария, и их интенсивность постепенно увеличивается при увеличении времени взаимодействия (рис. 1, дифрактограммы 4-6). При этом ин-

тенсивность рентгеновских пиков оксида железа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и феррита BaFe_2O_4 постепенно уменьшается.

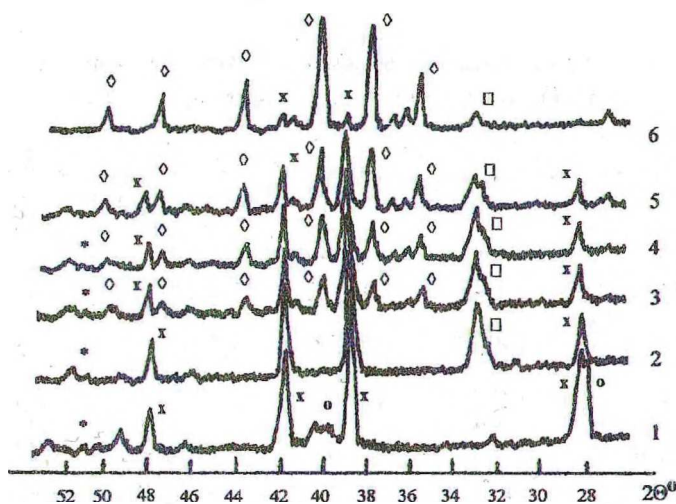


Рис. 1. Дифрактограммы в области углов 2θ $28\text{-}54^\circ$ смеси $(\text{BaCO}_3 + 4,75\text{Fe}_2\text{O}_3 + 1,25\text{Al}_2\text{O}_3)$, обожженной при 1173K в течение 0 (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4), 30 (5) мин и 8 часов (6). Рентгеновские пики $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (x), BaCO_3 (o), BaFe_2O_4 (\square), $\text{BaAl}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ (\diamond), Al_2O_3 (*)

На дифрактограмме исходной смеси $(\text{BaCO}_3 + 4,75\text{Fe}_2\text{O}_3 + 1,25\text{Al}_2\text{O}_3)$ фазе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ принадлежит пик небольшой интенсивности при угле $2\theta = 50,9$ ($d = 2,083 \text{ \AA}$). Такой рентгеновский пик очень небольшой интенсивности присутствует на дифрактограммах всех образцов, обожженных при 1173K . Это показывает, что при 1173K оксид алюминия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ почти не принимает участия в твердофазных реакциях и образующиеся фазы твердых растворов $\text{BaAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, $\text{BaAl}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ содержат алюминия значительно меньше, чем в заданном конечном составе $\text{BaAl}_{2,5}\text{Fe}_{9,5}\text{O}_{19}$. К такому же выводу приводит и анализ рассчитанных параметров кристаллической решетки a и c гексагональной фазы типа М, проведенных по рентгеновским рефлексам (220) и (205) образцов, обожженных при 1173K в течение различного времени (табл.1). Параметр a рассчитывали по формуле $a = 4 \cdot d_{220}$, параметр c

определяли по выражению $c^2 = \frac{1}{\frac{1}{d_{205}^2} - \frac{16}{3 \cdot a^2}}$. Из табл.1 видно, что параметры a и c фазы типа М, образовавшейся при нагревании смеси $(\text{BaCO}_3 + 4,75\text{Fe}_2\text{O}_3 + 1,5\text{Al}_2\text{O}_3)$ при 1173K в течение от 30 до 480 мин,

мало отличаются от этих параметров чистого феррита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Это указывает на незначительное вхождение ионов алюминия в кристаллическую решетку феррита бария.

Таблица 1
Параметры a и c гексагональной фазы типа М, образовавшейся при 1173К в течение различного времени

Время отжига, мин	Рефлекс (220)		Рефлекс (205)		a , Å	c , Å
	2θ , °	d , Å	2θ , °	d , Å		
30	75,0	1,47037	47,25	2,2331	5,882	23,222
60	75,06	1,46937	47,35	2,2287	5,978	23,078
120	74,95	1,47104	47,25	2,2331	5,884	23,189
480	75,06	1,46937	47,30	2,2314	5,878	23,197
2 ч 1473К	75,40	1,46372	47,54	2,2207	5,856	23,097
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ / 6/					5,887	23,192

Ценную информацию о составе и однородности фаз, образующихся при нагревании исследованной смеси, дают кривые температурной зависимости удельной намагниченности насыщения образцов с различной степенью превращения (рис.2,3).

Их анализ показывает, что в магнитном отношении даже образец, обожженный при 1473К в течение 2 часов, не является однородным, хотя рентгенофазовый анализ показывает в нем наличие только фазы гексагональной структуры типа М. Вид кривой температурной зависимости удельной намагниченности насыщения этого образца (рис.2) показывает, что в процессе обжига смеси $(\text{BaCO}_3 + 4,75\text{Fe}_2\text{O}_3 + 1,25\text{Al}_2\text{O}_3)$ при 1473К в течение 2 часов образуются две ферромагнитные фазы одной кристаллической структуры с точками Кюри, приблизительно равными 473К и 588К. Фаза с точкой Кюри 473К содержит в своем составе алюминия больше, чем вторая фаза с точкой Кюри 588 К и ее можно отнести к твердому раствору $\text{BaFe}_x\text{Al}_{12-x}\text{O}_{19}$ на основе алюмината бария $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$. Фазу с точкой Кюри 588К можно отнести к твердому раствору $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ на основе феррита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, в котором часть ионов железа Fe^{3+} замещена ионами алюминия Al^{3+} .

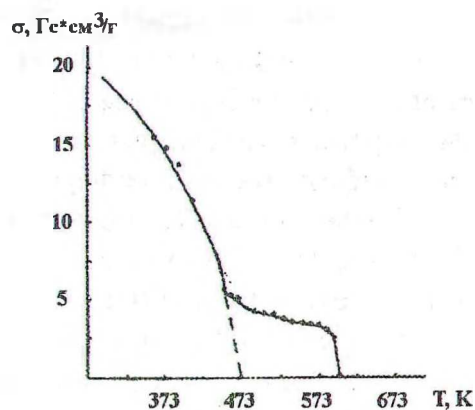


Рис. 2. Температурная зависимость удельной намагниченности σ смеси ($\text{BaCO}_3+4,75\text{Fe}_2\text{O}_3+1,25\text{Al}_2\text{O}_3$), обожженной при 1473К в течение 2 часов

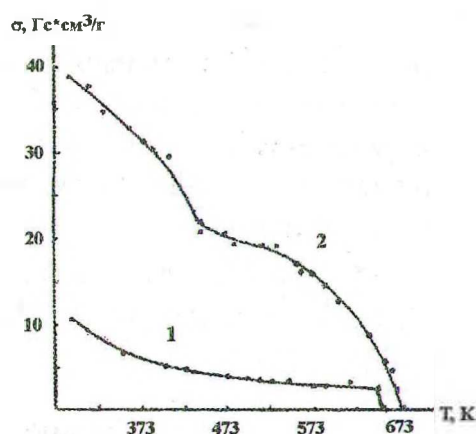


Рис. 3. Температурная зависимость удельной намагниченности σ смеси ($\text{BaCO}_3+4,75\text{Fe}_2\text{O}_3+1,25\text{Al}_2\text{O}_3$), обожженной при 1173К в течение 10 мин (1) и 8 часов (2)

Следовательно, можно предположить, что при 1473К сначала образуются фазы гексагональной структуры феррита и алюмината бариума, а затем их твердые растворы $\text{BaFe}_x\text{Al}_{12-x}\text{O}_{19}$, $\text{BaAl}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ путем взаимной диффузии ионов железа и алюминия.

Смесь ($\text{BaCO}_3+4,75\text{Fe}_2\text{O}_3+1,25\text{Al}_2\text{O}_3$), обожженная при 1173К в течение 10 мин, состоит минимум из двух фаз неоднородного состава с температурами Кюри приблизительно 403 К и 658 К (рис.3). Увеличение длительности отжига при 1173К от 10 мин до 8 часов привело к увеличению количества обеих магнитных фаз и увеличению содержания ионов железа в твердом растворе $\text{BaFe}_x\text{Al}_{12-x}\text{O}_{19}$ на основе алюми-

ната бария (температура Кюри увеличилась приблизительно от 403 до 493К). В данном случае температура Кюри твердого раствора $BaAl_xFe_{12-x}O_{19}$ на основе феррита бария равна 673 К и на 85К выше, чем у такой же фазы, образовавшейся при 1473 К в течение 2 часов. Температура Кюри 673 К фазы на основе феррита бария значительно выше температуры Кюри 600 К феррита-алюмината бария $BaAl_{2,5}Fe_{9,5}O_{19}$ и на 50 К ниже температуры Кюри чистого феррита бария $BaFe_{12}O_{19}$. Это указывает на то, что ионы алюминия вошли в кристаллическую решетку феррита бария лишь в небольшом количестве.

Степень образования α магнитной фазы $BaAl_xFe_{12-x}O_{19}$ для различных времен изотермического нагревания рассчитывалась по высоте h (мм) рентгеновской линии этой фазы и по удельной намагниченности насыщения σ образца соответственно по формулам $\alpha = h/108$, $\alpha = \sigma/34,75$, где 108-высота в мм рентгеновской линии и 34,75 (Гс*см³)/г -удельная намагниченность насыщения образца после прохождения реакции полностью. Степени превращения, рассчитанные по этим формулам, хорошо согласуются между собой. На рис.4 приведено изменение высоты рентгеновских пиков фаз α - Fe_2O_3 , $BaFe_2O_4$, $BaAl_xFe_{12-x}O_{19}$ в зависимости от времени обжига смеси ($BaCO_3 + 4,75Fe_2O_3 + 1,25Al_2O_3$) при 1173К.

Такие же кинетические кривые получены для температур обжига 1143, 1203, 1273К. Обработка кинетических данных проведена по

уравнению Яндера $\left(1 - \sqrt[3]{\frac{100 - \alpha}{100}}\right)^2 = K_J * t$. Линейная зависимость функции Яндера в зависимости от времени протекания реакции выполняется для степени превращения меньше 70%, затем наблюдаются значительные отклонения (рис.5).

Для температур 1143, 1173, 1203, 1273К константа уравнения Яндера K_J соответственно равна $8,0 * 10^{-4}$; $2,22 * 10^{-3}$; $5,5 * 10^{-3}$; $5,7 * 10^{-4}$ мин⁻¹. В зависимости от температуры константа уравнения Яндера K_J изменяется по уравнению Аррениуса $K_J = 5,08 * 10^{14} * \exp(-390 * 10^3/RT)$ с энергией активации 390 кДж/моль и величиной предэкспоненциального множителя $5,08 * 10^{14}$ мин⁻¹ (рис. 6).

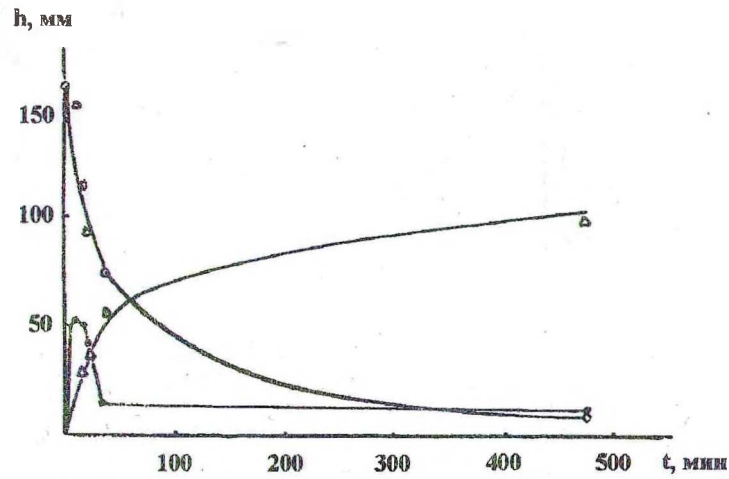


Рис. 4. Изменение высоты рентгеновского пика h фаз $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (1) BaFe_2O_4 (2), $\text{BaAl}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ (3) в зависимости от времени обжига при 1173К смеси $(\text{BaCO}_3 + 4,75\text{Fe}_2\text{O}_3 + 1,25\text{Al}_2\text{O}_3)$

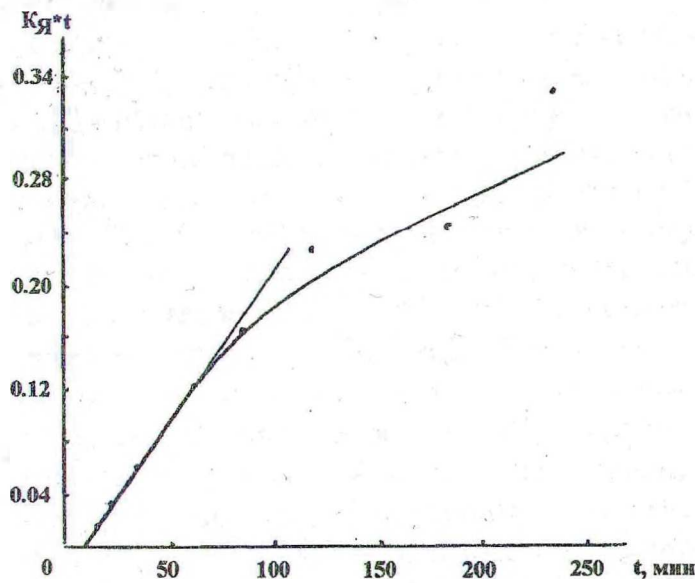


Рис. 5. Изменение $\left(1 - \sqrt[3]{\frac{100 - \alpha}{100}}\right)^2 = K_d * t$ в зависимости от времени обжига смеси $(\text{BaCO}_3 + 4,75\text{Fe}_2\text{O}_3 + 1,25\text{Al}_2\text{O}_3)$ при 1173К

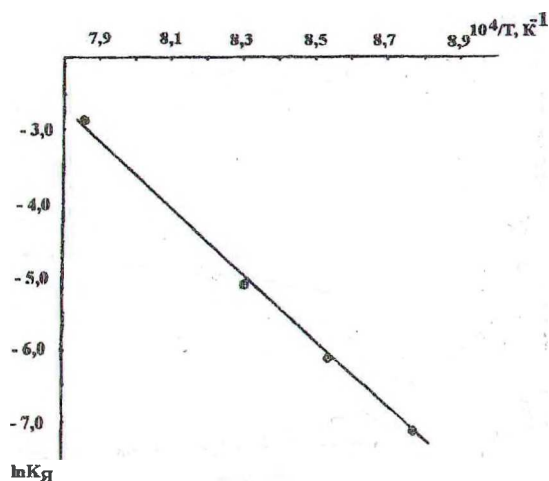


Рис. 6. Температурная зависимость константы уравнения Яндера K_A твердофазной реакции образования твердого раствора $BaAl_{2,5}Fe_{9,5}O_{19}$ при нагревании смеси $(BaCO_3 + 4,75Fe_2O_3 + 1,25Al_2O_3)$

Сравнение с уравнением температурной зависимости константы уравнения Гинстлинга-Броунштейна $K_{Г-Б} = 3,7 \cdot 10^8 \cdot \exp(-320 \cdot 10^3/RT)$ взаимодействия феррита бария $BaFe_2O_4$ с частицами оксида железа, приводящего к образованию гексаферрита $BaFe_{12}O_{19}$ [4], показывает, что энергия активации, полученная нами, на 70 кДж, а величина предэкспоненциального множителя на шесть порядков больше, чем в работе [4]. При изучении кинетики и механизма образования твердого раствора феррита-алюмината бария $BaAl_{2,5}Fe_{9,5}O_{19}$ было установлено, что реакционная способность оксида алюминия значительно меньше, чем оксида железа. Поэтому сначала образуются твердые растворы переменного состава $BaAl_xFe_{12-x}O_{19}$ на основе феррита бария с величиной $x < 2,5$ и в качестве второй фазы (в меньшем количестве) - твердые растворы $BaFe_xAl_{12-x}O_{19}$ на основе алюмината бария $BaAl_{12}O_{19}$. В дальнейшем конечный продукт $BaAl_{2,5}Fe_{9,5}O_{19}$ получается путем взаимодействия твердых растворов $BaFe_xAl_{12-x}O_{19}$, $BaAl_xFe_{12-x}O_{19}$ между собой, а также с оксидами алюминия, железа. Нами рентгенофазовым методом исследовано взаимное твердофазное растворение порошков феррита и алюмината бария со структурой магнетоплюмбита $BaAl_{12}O_{19}$, $BaFe_{12}O_{19}$, полученных из оксидов железа, алюминия и карбоната бария путем обжига соответственно при температурах 1573, 1613К в течение 4 часов. Порошки $BaAl_{12}O_{19}$, $BaFe_{12}O_{19}$ смешивали в молярном соотношении 1:1 и измельчали в вибромельнице в молярном отношении 1:1, прессовали в таблетки и обжигали в течение 2 ча-

сов при 1373, 1423, 1473, 1553К. На дифрактограмме исходной смеси ($\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) рентгеновские линии с одинаковыми значениями (hkl) феррита и алюмината бария разрешаются хорошо. Однако интенсивность даже самых сильных линий алюмината бария в смеси с ферритом бария небольшая, что несколько затрудняет проведение расчетов параметров кристаллической решетки твердых растворов $\text{BaFe}_x\text{Al}_{12-x}\text{O}_{19}$ на основе алюмината бария. При одинаковой выдержке в течение 2 часов повышение температуры обжига приводит к увеличению степени взаимного растворения феррита и алюмината бария друг в друге, что на дифрактограммах наглядно проявляется в смещении рентгеновских линий алюмината бария в сторону меньших углов, а феррита бария - в сторону больших углов, которые затем сливаются в одну линию твердого раствора $\text{BaAl}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ со значением x , вероятно, равным 6. Такое смещение рентгеновских линий связано с постепенным диффузионным замещением более крупных ионов Fe^{3+} фазы феррита $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ меньшими по размеру ионами Al^{3+} фазы алюмината $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ (ионные радиусы Fe^{3+} и Al^{3+} равны соответственно 0,67 и 0,57Å). На рис. 7 видно, что при взаимной диффузии ионов Al^{3+} в решетку феррита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и ионов Fe^{3+} в решетку алюмината бария $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ параметр a феррита бария при увеличении температуры обжига постоянно уменьшается (кривая 2), а алюмината бария увеличивается (кривая 1).

При температуре обжига 1553К рентгеновские рефлексы (220) твердых растворов $\text{BaAl}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_x\text{Al}_{12-x}\text{O}_{19}$ на основе фаз $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ сливаются в один, по которому и был определен параметр a твердого раствора $\text{BaAl}_6\text{Fe}_6\text{O}_{19}$, равный 5,759 Å. В случае выполнения закона Вегарда на прямой линейной зависимости параметра a непрерывного ряда твердых растворов двойной системы $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ - $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ состава $\text{BaAl}_6\text{Fe}_6\text{O}_{19}$ отвечала бы величина 5,738 Å, что на 0,021 Å меньше экспериментально определенного значения 5,759 Å. На взаимное растворение феррита и алюмината бария со структурой магнетопломбита при обжиге смеси их порошков ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} + \text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$) указывают и измерения удельной намагниченности насыщения.

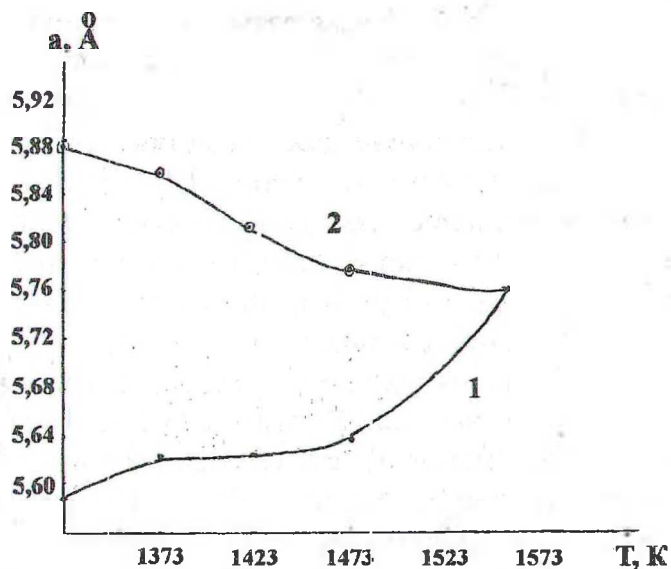


Рис. 7. Изменение параметра с кристаллической решетки твердых растворов на основе алюмината бария $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ (1) и феррита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (2) от температуры обжига смеси порошков ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} + \text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$) в течение 2 часов

В смеси порошков ($\text{BaCO}_3 + 4,75\text{Fe}_2\text{O}_3 + 1,25\text{Al}_2\text{O}_3$) твердый раствор феррита-алюмината $\text{BaAl}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ может протекать также путем взаимодействия твердого раствора $\text{BaAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ и Fe_2O_3 . В свою очередь, образование твердого раствора $\text{BaAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ возможно за счет взаимного растворения феррита BaFe_2O_4 и алюмината BaAl_2O_4 , образовавшихся по реакциям $\text{BaCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \Rightarrow \text{CO}_2 + \text{BaFe}_2\text{O}_4$, $\text{BaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \Rightarrow \text{CO}_2 + \text{BaAl}_2\text{O}_4$ при нагревании в смеси ($\text{BaCO}_3 + 4,75\text{Fe}_2\text{O}_3 + 1,25\text{Al}_2\text{O}_3$). В связи с этим нами рентгенофазовым анализом исследовано твердофазное взаимодействие, протекающее в смеси порошков BaFe_2O_4 , BaAl_2O_4 , взятых в молярном соотношении 1:1. Синтез феррита бария BaFe_2O_4 и алюмината бария проводили путем твердофазного взаимодействия порошков оксида железа Fe_2O_3 марки «ММ-2», оксида алюминия Al_2O_3 марки «ч» и карбоната бария BaCO_3 марки «ч». Смесь порошков ($\text{BaCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$), ($\text{BaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$), взятую в молярном соотношении 1:1, тщательно перемешивали в агатовой ступке, прессовали в таблетки диаметром 9 мм и высотой 5-7 мм. Таблетки смесей ($\text{BaCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$), ($\text{BaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$) обжигали на воздухе при 1523 К в течение 6 часов с одним промежуточным перетиранием.

Рентгенофазовый анализ полученных образцов проводили на аппарате ДРОН-3 в CuK_α -излучении. На дифрактограммах смесей после заключительной стадии обжига рентгеновские пики исходных компонентов отсутствовали, что указывает на их полное взаимодействие. Анализ рентгеновских дифрактограмм показал, что получившаяся фаза BaFe_2O_4 имела орторомбическую, а фаза BaAl_2O_4 - гексагональную кристаллическую решетку. Межплоскостные расстояния полученных соединений BaFe_2O_4 , BaAl_2O_4 и параметры их элементарных ячеек соответствовали литературным данным [7,8]. Изотермический обжиг спрессованных таблеток смесей ($\text{BaFe}_2\text{O}_4 + \text{BaAl}_2\text{O}_4$) проводили при 1188, 1223, 1258K в течение 15, 20, 30, 60, 90, 120, 240, 360, 480 мин, после чего их быстро охлаждали на воздухе на массивной металлической подложке. Для полного завершения твердофазных взаимодействий, протекающих в смеси порошков ($\text{BaFe}_2\text{O}_4 + \text{BaAl}_2\text{O}_4$), был проведен обжиг таблеток этих смесей при 1523 K в течение 4 часов. Рентгенофазовый анализ показал, что дифрактограммы смеси ($\text{BaFe}_2\text{O}_4 + \text{BaAl}_2\text{O}_4$), обожженной в течение различного времени при выбранных нами для синтеза твердого раствора BaFeAlO_4 температурах, внешне незначительно отличаются от дифрактограммы исходной, необожженной, смеси: не наблюдается исчезновения каких-либо пиков исходных фаз и появления новых. Отмечено только изменение интенсивности отдельных пиков обеих исходных фаз BaFe_2O_4 , BaAl_2O_4 и смещение этих пиков навстречу друг другу, что свидетельствует о протекании реакции взаимного твердофазного растворения феррита бария BaFe_2O_4 в алюминате бария BaAl_2O_4 и этого алюмината в феррите бария BaFe_2O_4 с образованием твердых растворов соответственно $\text{BaFe}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$, $\text{BaAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$. Однако в выбранном интервале температур не наблюдается полного взаимодействия исходных феррита и алюмината бария с образованием конечного продукта BaAlFeO_4 , что, очевидно, связано с малой диффузионной подвижностью ионов Al^{3+} , Fe^{3+} , определяющих механизм взаимного растворения BaFe_2O_4 , BaAl_2O_4 . Расчет параметров кристаллической решетки гексагональной структуры твердых растворов $\text{BaFe}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$ на основе алюмината бария BaAl_2O_4 проводили по рефлексам (110), (116). В табл.2 приведены результаты расчета параметров кристаллической решетки твердых растворов $\text{BaFe}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$, $\text{BaAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, образовавшихся при обжиге смеси ($\text{BaFe}_2\text{O}_4 + \text{BaAl}_2\text{O}_4$) в течение различного времени при температуре 1258K.

Таблица 2

Значения параметров элементарных ячеек, образующихся в результате твердофазного взаимодействия феррита BaFe_2O_4 и алюмината BaAl_2O_4 бария на воздухе при 985°C твердых растворов $\text{BaFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ (орторомбической структуры) и $\text{BaAl}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ (приведены значения при рассмотрении структуры в гексагональных и ромбоэдрических осях)

t, мин	$\text{BaFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$			$\text{BaAl}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$			
	орторомбическая структура			гексагональная структура		ромбоэдрическая структура	
	a, Å	b, Å	c, Å	a, Å	c, Å	a, Å	$\alpha, ^\circ$
0	19,01	5,366	8,442	5,215	8,779	4,199	76,79
15	18,96	5,383	8,459	5,225	8,786	4,205	76,83
20	19,06	5,387	8,503	5,228	8,792	4,207	76,83
30	19,09	5,386	8,484	5,228	8,790	4,207	76,84
40	19,06	5,388	8,488	5,227	8,791	4,206	76,83
60	19,06	5,390	8,464	5,222	8,790	4,204	76,78
90	19,05	5,390	8,495	5,225	8,792	4,206	76,80
120	19,05	5,383	8,494	5,224	8,794	4,206	76,79
240	19,03	5,388	8,491	5,223	8,796	4,206	76,77
363	19,01	5,396	8,462	5,227	8,787	4,205	76,84
480	19,04	5,378	8,459	5,227	8,792	4,206	76,82
480	18,97	5,377	8,439	5,215	8,794	4,202	76,71

Аналогичные результаты получены и для других температур обжига. Они показывают, что параметры кристаллической решетки образовавшихся твердых растворов на основе феррита бария $\text{BaAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ в ходе обжига изменяются незначительно. Это может быть следствием как сравнительно небольшого различия в ионных радиусах ионов Al^{3+} и Fe^{3+} , так и того, что в исследуемом интервале температур степень превращения α исследованной твердофазной реакции была небольшой.

Для исследования кинетики образования твердого раствора феррита-алюмината $\text{BaAl}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$ при твердофазном взаимодействии алюмината бария BaAl_2O_4 и Fe_2O_3 была приготовлена смесь порошков BaAl_2O_4 , Fe_2O_3 , взятых в молярном соотношении 1:5, из которых прес-

совали таблетки диаметром 9мм и высотой 2-3мм. Изотермический обжиг таблеток проводили при температурах 1163, 1213, 1263К в течение 15, 20, 30, 40, 60, 90, 120, 240, 360, 480 мин, а также при 1523К в течение 2 часов. Рентгенофазовый анализ показал, что даже при малых временах обжига (15-40 мин) при самой низкой температуре обжига (1163К) в реакционной смеси ($\text{BaAl}_2\text{O}_4 + 5\text{Fe}_2\text{O}_3$) происходит образование заметного количества фазы феррита-алюмината $\text{BaAl}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ гексагональной структуры типа М. Изменение положения на рентгеновской дифрактограмме рефлексов, относящихся к продукту реакции – фазе со структурой магнетоплюмбита, свидетельствует о том, что продукт заданного состава $\text{BaAl}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$ на начальной стадии реакции не образуется и твердофазное взаимодействие BaAl_2O_4 с Fe_2O_3 приводит сначала к образованию твердого раствора $\text{BaAl}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ переменного состава со значением $x < 2$. Отсутствие на рентгенограмме смеси порошков ($\text{BaAl}_2\text{O}_4 + 5\text{Fe}_2\text{O}_3$), обожженной при 1263К в течение 2 часов, рефлексов исходных реагентов, а также возможных промежуточных продуктов, свидетельствует в пользу того, что при данных условиях твердофазное взаимодействие завершается образованием твердого раствора $\text{BaAl}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$.

Кинетика и механизм образования твердого раствора $\text{SrAl}_{2,5}\text{Fe}_{9,5}\text{O}_9$

Методика исследования кинетики образования твердого раствора $\text{SrAl}_{2,5}\text{Fe}_{9,5}\text{O}_9$ со структурой магнетоплюмбита была такой же, как при исследовании кинетики образования твердого раствора феррита-алюмината бария $\text{BaAl}_{2,5}\text{Fe}_{9,5}\text{O}_{19}$. Из смеси порошков ($\text{SrCO}_3 + 4,75\text{Fe}_2\text{O}_3 + 1,25\text{Al}_2\text{O}_3$) были спрессованы таблетки диаметром 10мм, высотой 5-6мм, которые обжигали при температурах 1123, 1143, 1173, 1213, 1273К в течение определенного времени и быстро охлаждали на воздухе. Рентгенофазовый анализ проводили в излучении CoK_α . На рис.8 приведены рентгеновские дифрактограммы образцов смеси ($\text{SrCO}_3 + 4,75\text{Fe}_2\text{O}_3 + 1,25\text{Al}_2\text{O}_3$), обожженных при 1173К в течение 5, 10, 15, 30, 120 мин (дифрактограммы соответственно 2, 3, 4, 5, 6) и исходной смеси (дифрактограмма 1) и образца, обожженного при 1473К в течение 2 часов. Сопоставление дифрактограмм 1 и 2 (рис.8) показывает, что при обжиге исходной смеси при 1173К в течение 5мин значительная доля карбоната стронция вступает в реакцию с образованием в небольшом количестве фазы гексагональной структуры типа М и промежуточных соединений SrAl_2O_4 , SrFeO_{3-8} . На рис.8 видно, что с

увеличением времени обжига при 1173К интенсивность всех рентгеновских линий $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ постепенно уменьшается, а интенсивность рентгеновских линий образующейся гексагональной фазы типа М увеличивается.

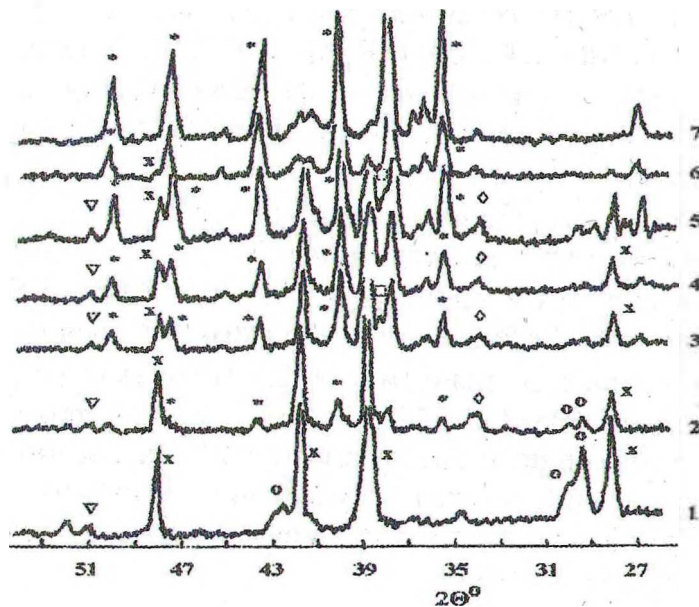


Рис. 8. Дифрактограммы в области углов 2θ 26-52° смеси ($\text{SrCO}_3 + 4,75\text{Fe}_2\text{O}_3 + 1,5\text{Al}_2\text{O}_3$), обожженной при 1173К в течение 0 (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4), 30 (5), 120 (6) мин и при 1473К в течение 2 часов (7). Рентгеновские пики $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (x), SrCO_3 (o), $\text{SrFeO}_{3.8}$ (□), SrAl_2O_4 (◇), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (*)

На дифрактограмме исходной смеси ($\text{SrCO}_3 + 4,75\text{Fe}_2\text{O}_3 + 1,5\text{Al}_2\text{O}_3$) оксиду алюминия отвечает небольшой пик с углом $2\theta = 50,85^\circ$, и он присутствует на всех дифрактограммах смесей, обожженных при 1173К (дифрактограммы 2-6). Лишь на дифрактограмме образца, обожженного при 1473К в течение 2 часов, он отсутствует. Это указывает на то, что при нагревании исходной смеси при 1173К даже в течение 8 часов оксид алюминия остается почти непрореагировавшим. Расчеты параметров кристаллической решетки a и c гексагональной фазы типа М, проведенные по линиям (220), (205), подтверждают этот вывод. Параметр a смесей, обожженных при 1173 К в течение от 5 до 60 мин, практически не меняется, оставаясь равным 5,875-5,871 Å. Фаза гексагональной структуры типа М, образовавшаяся при нагревании при 1473К в течение 2 часов, имела параметры a и c , равные соответственно 5,857 и 22,755 Å. При этих условиях реакция протекает до конца с образованием конечного продукта твердого рас-

твора феррита-алюмината стронция $\text{SrAl}_2,5\text{Fe}_{9,5}\text{O}_{19}$. Параметр с гексагональной фазы типа М смесей, обожженных при 1173К в течение от 5мин до 8 часов, так же, как и параметр а, изменяется незначительно в интервале величин 23,098–22,978 Å.

Кривые температурной зависимости удельной намагниченности насыщения смеси ($\text{SrCO}_3+4,75\text{Fe}_2\text{O}_3+1,5\text{Al}_2\text{O}_3$), обожженной при 1173К в течение 10 мин и 8 часов (рис. 9), показывают, что образующая ферромагнитная фаза в начале взаимодействия (кривая 2) имеет температуру Кюри 533К. Продукт взаимодействия после протекания твердофазной реакции в течение 8 часов состоит из двух ферромагнитных фаз с температурами Кюри 533К и 678К (рис.9, кривая 1).

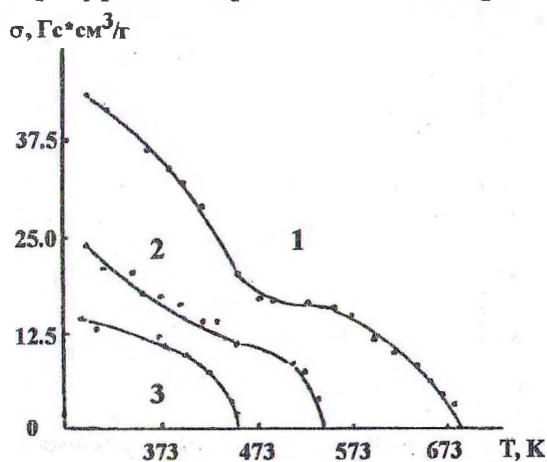


Рис. 9. Температурная зависимость удельной намагниченности σ смеси ($\text{SrCO}_3+4,75\text{Fe}_2\text{O}_3+1,5\text{Al}_2\text{O}_3$), обожженной при 1173К в течение 10 мин (2), 8 часов (1) и при 1200 °С в течение 2 часов (3)

Удельная намагниченность насыщения при этом возрастает от 10,1 Гс·см³/г - для смеси, обожженной при 1173 К в течение 5 мин, до 39,1 Гс·см³/г после обжига при этой температуре в течение 8 часов. Удельная намагниченность насыщения смеси ($\text{SrCO}_3+4,75\text{Fe}_2\text{O}_3+1,5\text{Al}_2\text{O}_3$), обожженной при температуре 1473К в течение 2 часов, равна 15,6 Гс·см³/г, т.е. более чем в два раза ниже удельной намагниченности насыщения смеси, обожженной при 1173К в течение 8 часов. Вероятно, это связано с вхождением оксида алюминия в гексагональную фазу типа М, что и привело к уменьшению намагниченности и температуры Кюри до 451К (рис.9, кривая 3) против 678 К и 533К для ферромагнитных фаз смесей, обожженных при 1173К в течение 8 часов. По величине удельной намагниченности насыщения смесей, обожженных при 1123, 1143, 1173, 1203К в течение различно-

го времени, рассчитывали степени превращения α , которые были использованы при обработке кинетических данных по уравнению Яндера

$$\left(1 - \sqrt{\frac{100 - \alpha}{100}}\right)^2 = K_{\text{Я}} * t. \text{ Константу уравнения Яндера } K_{\text{Я}} \text{ определяли}$$

по графикам, построенным в координатах $\left(1 - \sqrt{\frac{100 - \alpha}{100}}\right)^2 - t$. Линейная зависимость наблюдалась для степени превращения $\alpha < 85\%$.

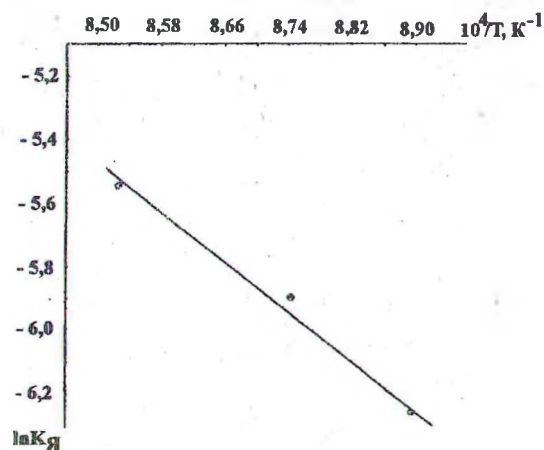


Рис. 10. Температурная зависимость константы уравнения Яндера $K_{\text{Я}}$ твердофазной реакции образования твердого раствора $\text{SrAl}_{2,5}\text{Fe}_{9,5}\text{O}_9$ при нагревании смеси $(\text{SrCO}_3 + 4,75\text{Fe}_2\text{O}_3 + 1,5\text{Al}_2\text{O}_3)$

Температурам обжига 1123, 1143, 1173, 1203К константы $K_{\text{Я}}$ соответственно равны $1,91 \cdot 10^{-3}$; $2,8 \cdot 10^{-3}$; $3,87 \cdot 10^{-3}$; $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$. Сравнение этих величин с константами уравнения Яндера реакции образования феррита-алюмината бария $\text{BaAl}_{2,5}\text{Fe}_{9,5}\text{O}_{19}$ показывает, что при одинаковых температурах образование феррита-алюмината стронция протекает быстрее, чем образование феррита-алюмината бария. По графику, построенному в координатах $\ln K_{\text{Я}} - 1/T$ (рис.10), определена энергия активации E реакции образования феррита-алюмината стронция, равная 155,1 кДж/моль, и рассчитан предэкспоненциальный множитель $K_0 = 3,22 \cdot 10^4 \text{ мин}^{-1}$. Температурная зависимость константы уравнения Яндера $K_{\text{Я}}$ выражается уравнением

$$K_{\text{Я}} = 3,22 \cdot 10^4 * \exp(-155,1 \cdot 10^3 / RT).$$

Кинетика и механизм образования твердых растворов феррита-хромита бария $\text{BaCr}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$

Кинетика и механизм образования твердого раствора феррита-хромита бария со структурой магнетоплюмбита $\text{BaCr}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$ изучены при изотермическом нагревании смеси порошков оксидов железа, хрома, карбоната бария ($\text{BaCO}_3+5\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3$), а также при взаимодействии порошков хромита бария BaCr_2O_4 с оксидом железа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Для приготовления смеси ($\text{BaCO}_3+5\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3$) были использованы те же партии порошков оксида железа и карбоната бария, что и при изучении кинетики образования феррита-алюмината $\text{BaAl}_{2,5}\text{Fe}_{9,5}\text{O}_9$, и оксида хрома марки «ч.д.а.». Это позволило провести сравнение скорости образования твердого раствора феррита-хромита бария со скоростью образования твердых растворов феррита-алюмината бария, стронция со структурой магнетоплюмбита. Из литературных данных известно, что присутствие более летучего, чем оксид железа, оксида хрома приводит к понижению температуры синтеза ферритов-хромитов со структурой шпинели по сравнению с однокомпонентными феррошпинелями. Предполагая, что такое же влияние присутствие оксида хрома окажет на температуру синтеза феррита бария со структурой магнетоплюмбита, то сначала для изучения кинетики образования феррита-хромита бария гексагональной структуры типа М был выбран интервал температур изотермического обжига такой же, как при исследовании кинетики образования феррита-алюмината бария. Однако оказалось, что скорость образования феррита-хромита гексагональной структуры в этом интервале температур была меньше, чем при синтезе феррита-алюмината той же структуры. Поэтому интервал температур был несколько смещен в сторону более высоких температур. Методика проведения изотермического обжига таблеток, приготовленных из тщательно перемешанной в вибромельнице смеси порошков ($\text{BaCO}_3+5\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3$), при температурах 1243, 1264, 1293К была такой же, как при изучении кинетики образования феррита-алюмината бария $\text{BaAl}_{2,5}\text{Fe}_{9,5}\text{O}_{19}$. Количество образовавшейся магнитной фазы твердого раствора феррита-хромита определяли по величине удельной намагниченности σ_{20} , измеренной при комнатной температуре методом Фарадея, и по интенсивности рентгеновской линии оксида железа. Сравнение рентгеновских дифрактограмм смесей исходной ($\text{BaCO}_3+5\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3$) и обожженной при 1293К в течение 5 мин показывает, что обжиг этой смеси при 1293К в течение 5 мин приво-

дит к образованию фазы магнетоплюмбита и промежуточных соединений BaFe_2O_4 , BaCr_2O_4 . При этом следует отметить, что на дифрактограмме смеси, обожженной в течение 5 мин, рентгеновские линии карбоната бария практически отсутствуют, а интенсивности рентгеновских линий оксида хрома существенно уменьшились, но не исчезли полностью. Появление рентгеновских линий промежуточного продукта BaCr_2O_4 наглядно выявляется при сравнении дифрактограмм смесей $(\text{BaCO}_3+4,75\text{Fe}_2\text{O}_3+1,5\text{Al}_2\text{O}_3)$ и $(\text{BaCO}_3+5\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3)$, обожженных в течение 5 мин соответственно при температурах 1173 и 1293К. Если в области углов $2\theta=28,3-34^\circ$ на дифрактограммах смеси с оксидом алюминия присутствует только один пик промежуточного продукта BaFe_2O_4 , то на дифрактограмме смеси с оксидом хрома присутствуют три пика. Один из них относится к фазе BaFe_2O_4 ($2\theta=32,8^\circ$) и два других к фазе BaCr_2O_4 ($2\theta=29,50^\circ$, $d=3,5137\text{\AA}$); ($2\theta=30,46^\circ$, $d=3,44074\text{\AA}$), которые полностью исчезают только при выдержке более 3 часов. Увеличение времени обжига приводит к росту интенсивности пиков фазы магнетоплюмбита $\text{BaCr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ и уменьшению интенсивности пиков Fe_2O_3 , Cr_2O_3 . Данные рентгенофазового анализа показывают, что при температуре 1293К в исследованной смеси $(\text{BaCO}_3+5\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3)$ в течение первых 5 мин происходит почти полное взаимодействие карбоната бария с оксидами железа, хрома. При этом образуются промежуточные фазы феррита-хромита бария BaFe_2O_4 , BaCr_2O_4 и фаза магнетоплюмбита $\text{BaCr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$, содержащая хром в значительно меньшем количестве ($x \ll 2$), чем в твердом растворе конечного продукта $\text{BaCr}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$. Такой вывод подтверждается кривой температурной зависимости удельной намагниченности (рис. 11).

Определенная по этой кривой температура Кюри образовавшейся фазы магнетоплюмбита равна 750 К, что отвечает температуре Кюри феррита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Согласно литературным данным, твердый раствор феррита-хромита бария $\text{BaCr}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$ имеет температуру Кюри $\approx 520\text{K}$ [9], что значительно ниже температуры Кюри феррита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Увеличение времени протекания твердофазного взаимодействия в смеси $(\text{BaCO}_3+5\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3)$ при 1293К до 240 мин приводит к исчезновению рентгеновских пиков оксида хрома, промежуточных фаз BaFe_2O_4 , BaCr_2O_4 и к началу синтеза твердого раствора $\text{BaCr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ с температурой Кюри 680К (рис. 12).

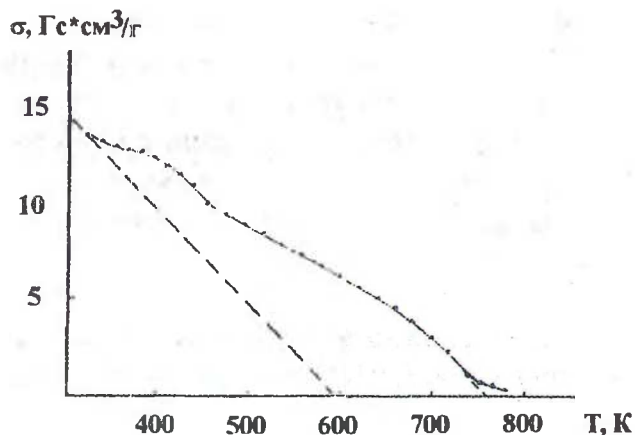


Рис. 11. Температурная зависимость удельной намагниченности σ смеси $(\text{BaCO}_3+5\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3)$, обожженной при 1293К в течение 5 мин

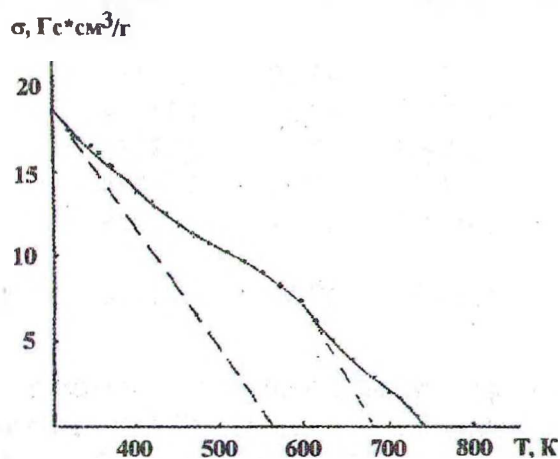


Рис. 12. Температурная зависимость удельной намагниченности σ смеси $(\text{BaCO}_3+5\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3)$, обожженной при 1293К в течение 240 мин

Анализ кривой температурной зависимости удельной намагниченности (рис. 11, 12) показывает, что при обжиге смеси $(\text{BaCO}_3+5\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3)$ образующийся продукт твердофазного взаимодействия не является однородным в магнитном отношении. Так, при протекании реакции при 1293К в течение 5 мин, кроме продукта с температурой Кюри 750 К, т.е. феррита $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, в небольшом количестве образуется магнитная фаза с более низкой температурой Кюри: $T_c \approx 590\text{К}$ для твердого раствора $\text{BaCr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ (рис.11). После проведения обжига в течение 240 мин образующаяся магнитная фаза в ос-

новном отвечает составу твердого раствора $\text{BaCr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ с температурой Кюри $\approx 560\text{K}$, состав которого близок к твердому раствору $\text{BaCr}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$ конечного продукта синтеза.

Параметры a и c кристаллической решетки гексагональной фазы $\text{BaCr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$, образующейся в результате обжига при 1293K в течение различного времени, рассчитывали по рентгеновским рефлексам (220) и (205) (табл.3).

Таблица 3
Параметры a и c гексагональной фазы $\text{BaCr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$, образовавшейся в смеси при температуре 1293K в течение различного времени

Время обжига, мин.	Рефлекс 220		Рефлекс 205		$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
	$2\theta, ^\circ$	$d, \text{Å}$	$2\theta, ^\circ$	$d, \text{Å}$		
5	74,86	1,47272	47,20	2,23581	5,891	23,222
10	74,95	1,47104	47,30	2,23136	5,884	23,113
15	75,0	1,47037	47,30	2,23136	5,882	23,147
60	75,0	1,47037	47,30	3,23136	5,882	23,147
180	75,08	1,46903	47,30	2,23136	5,876	23,219
480	75,0	1,47037	47,34	2,22958	5,882	23,066
1300 ^o C	75,04	1,46970	47,34	2,22958	5,879	23,100
2 часа						
1250 ^o C	75,00	1,47037	47,30	2,23136	5,882	23,147
2 часа						

Согласно литературным данным, параметры a и c феррита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ соответственно равны $5,887, 23,192 \text{Å}$. Близки к этим величинам параметры a и c фазы $\text{BaCr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$, образующейся при 1293K в течение первых минут обжига. Они равны $5,891, 23,222 \text{Å}$, что указывает на очень незначительное присутствие ионов Cr^{3+} в данной фазе феррита. При увеличении времени взаимодействия параметр a гексагональной фазы уменьшается до величины $5,882\text{Å}$, а параметр c уменьшается до значения $23,066 \text{Å}$. Изменение параметров a и c при увеличении времени обжига указывает на постепенное увеличение содержания хрома в фазе твердого раствора $\text{BaCr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$. Такое небольшое уменьшение параметра a и c при увеличении содержания хрома до $x \approx 2$, вероятно, можно объяснить небольшой разницей размеров ионов Cr^{3+} ($r=0,64 \text{Å}$) и Fe^{3+} ($r=0,67 \text{Å}$) [10].

Доля прореагировавшего оксида железа и степень образования гексагональной фазы после обжига смеси ($\text{BaCO}_3+5\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3$) при

1243, 1263, 1293К в течение определенного времени определяли по высоте рентгеновских пиков $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{BaCr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ и по удельной намагниченности насыщения σ_{20} . Полученные данные показывают, что взаимодействие оксида железа и образование фаз $\text{BaCr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$, BaFe_2O_4 , BaCr_2O_4 протекает наиболее интенсивно в течение первых минут нагревания, а затем эти процессы замедляются. Обработка кинетических данных проводилась по уравнению Яндера. График функции

$\left(1 - \sqrt[3]{\frac{100 - \alpha}{100}}\right)^2 = K_{\text{Я}}t$ в зависимости от времени взаимодействия не

является линейным. Поэтому константа уравнения Яндера $K_{\text{Я}}$ определена по наклону прямой, проведенной через первые три точки. Для температур обжига 1243, 1263, 1293К она соответственно равна $9,3 \cdot 10^{-4}$, $1,58 \cdot 10^{-3}$ и $4,84 \cdot 10^{-3}$ мин $^{-1}$. В зависимости от температуры константа уравнения Яндера изменялась по уравнению Аррениуса $K_{\text{Я}} = 6,60 \cdot 10^{15} \cdot \exp(-449 \cdot 10^3/RT)$ (рис. 13).

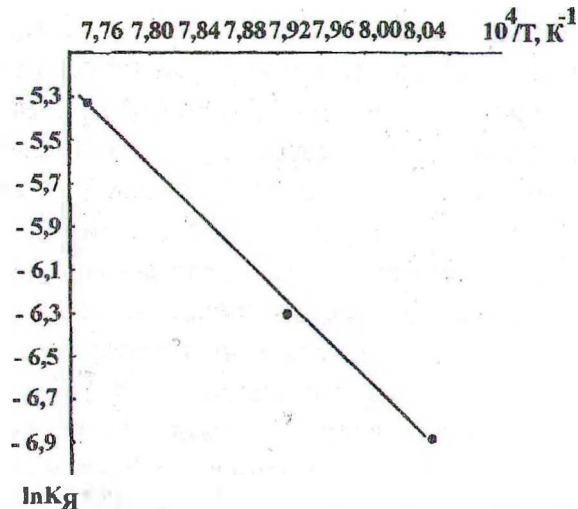


Рис. 13. Температурная зависимость константы уравнения Яндера $K_{\text{Я}}$ твердофазной реакции образования твердого раствора $\text{BaCr}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$ при нагревании смеси ($\text{BaCO}_3 + 5\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$)

Следует отметить, что обнаруженный в данной работе неожиданный факт более медленного образования твердого раствора $\text{BaCr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ по сравнению с твердым раствором $\text{BaAl}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ коррелирует с величинами энергии активации образования этих твердых растворов, равными соответственно 449 и 320 кДж/моль. Вероятно, это связано с присутствием фазы BaCr_2O_4 , которая, как и фаза

BaFe_2O_4 , является промежуточным продуктом, при взаимодействии которых с Fe_2O_3 и Cr_2O_3 образуется фаза твердого раствора $\text{BaCr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$.

Приведенные результаты показывают, что образование твердого раствора $\text{BaCr}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$ при взаимодействии порошков смеси BaCO_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 протекает через промежуточную стадию образования феррита бария BaFe_2O_4 и хромита бария BaCr_2O_4 , взаимодействие которых между собой и с оксидами Fe_2O_3 , Cr_2O_3 приводит к образованию твердого раствора $\text{BaCr}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$. Для исследования кинетики взаимодействия феррита бария BaFe_2O_4 с алуминатом бария BaAl_2O_4 синтез веществ проводили из порошков оксида железа марки "ММ2", оксида хрома, полученного термическим разложением $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ марки «ч.д.а.», карбоната бария BaCO_3 марки «ч». Тщательно перемешанные в агатовой ступке смеси порошков ($\text{BaCO}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$), ($\text{BaCO}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3$), взятые в молярном соотношении 1:1, отпрессовали в таблетки диаметром 10мм и высотой 5-6 мм. Таблетки обжигали на воздухе соответственно при 1523К в течение 2 часов и 1473К в течение 4 часов. Рентгенофазовый анализ (излучение CuK_α) показал, что межплоскостные расстояния кристаллической решетки продукта, образовавшегося при обжиге смеси ($\text{BaCO}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$) при 1473К в течение 2 часов, хорошо согласуются с литературными данными для BaFe_2O_4 орторомбической структуры [7]. Межплоскостные расстояния образца, полученного при обжиге смеси ($\text{BaCO}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3$) при 1473К в течение 4 часов, удовлетворительно согласуются с величинами межплоскостных расстояний хромита бария BaCr_2O_4 , приведенными в [11]. Однако относительная интенсивность некоторых рентгеновских линий значительно отличалась от значений, приведенных в [11]. Рентгеновские линии фазы BaCr_2O_4 отсутствовали. Согласно литературным данным [11, 12], самые интенсивные рентгеновские линии хромата бария BaCrO_4 в области малых углов располагаются рядом с интенсивными рентгеновскими линиями хромита бария BaCr_2O_4 , и они могут накладываться друг на друга. Поэтому с уверенностью утверждать об отсутствии фазы BaCrO_4 нельзя. Таблетки полученных образцов BaFe_2O_4 , BaCr_2O_4 тщательно растирали в агатовой ступке. Порошки этих соединений смешивали в молярном соотношении 1:1 в агатовой ступке в среде этилового спирта. Смесь порошков ($\text{BaFe}_2\text{O}_4+\text{BaCr}_2\text{O}_4$) прессовали в таблетки и определенное время обжигали на воздухе при 1323К. Методика изотермического обжига таблеток в течение 5, 15, 30, 60, 120 мин и их охлаждения была такой же, как и при изучении

кинетики образования твердого раствора $\text{BaCr}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$. Рентгенофазовый анализ показал, что дифрактограмма смеси ($\text{BaFe}_2\text{O}_4 + \text{BaCr}_2\text{O}_4$), обожженной при 1323К в течение 15 мин, отличается от дифрактограммы исходной смеси ($\text{BaFe}_2\text{O}_4 + \text{BaCr}_2\text{O}_4$). Изменения в основном связаны с исчезновением рентгеновских пиков фазы феррита бария BaFe_2O_4 орторомбической структуры. Например, исчезли линии в области углов $2\theta = 44,2; 47,2^\circ$. Рентгеновская линия, принадлежащая обоим фазам BaFe_2O_4 , BaCr_2O_4 ($2\theta = 54,94^\circ$), несколько сместилась. Рентгеновская линия, отвечающая положению максимума при $2\theta = 55,94^\circ$, сместилась на $0,26^\circ$ в сторону больших углов, а самая интенсивная линия при $2\theta = 28,4^\circ$ сместилась в сторону меньших углов на $0,22^\circ$. Рентгеновские линии фазы хромита бария BaCr_2O_4 практически не изменили положения своих максимумов. Обжиг смеси ($\text{BaFe}_2\text{O}_4 + \text{BaCr}_2\text{O}_4$) при 1323К в течение более длительного времени, чем 15 мин, т.е. 30, 60, 120 мин, а также обжиг при температурах 1473К, 1573К в течение 2 часов не привели к качественному изменению дифрактограмм. При этом межплоскостные расстояния остались неизменными. Все это позволяет сделать вывод, что при обжиге смеси порошков ($\text{BaFe}_2\text{O}_4 + \text{BaCr}_2\text{O}_4$) при температурах 1323К и выше происходит твердофазное взаимодействие, приводящее к образованию твердого раствора BaCrFeO_4 . Следует отметить, что это взаимодействие при 1323К протекает практически до конца в течение 15 мин.

Нами изучена также кинетика образования твердого раствора $\text{BaCr}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$ при взаимодействии порошков BaCr_2O_4 и Fe_2O_3 , взятых соответственно в молярном соотношении 1:5 [12]. Для приготовления смеси ($\text{BaCr}_2\text{O}_4 + 5\text{Fe}_2\text{O}_3$) был использован порошок BaCr_2O_4 , полученный для изучения кинетики взаимного растворения хромита бария BaCr_2O_4 и феррита бария BaFe_2O_4 . Методика изотермического обжига таблеток смеси порошков ($\text{BaCr}_2\text{O}_4 + 5\text{Fe}_2\text{O}_3$) при 1323К в течение различного времени была такой же, как и при изучении кинетики образования твердого раствора $\text{BaAl}_{2,5}\text{Fe}_{9,5}\text{O}_{19}$. Рентгенофазовый анализ показал, что увеличение времени обжига смеси ($\text{BaCr}_2\text{O}_4 + 5\text{Fe}_2\text{O}_3$) при 1323К приводит к уменьшению интенсивности рентгеновских линий $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и увеличению интенсивности рентгеновских линий образовавшегося твердого раствора $\text{BaCr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ со структурой магнетопломбита. Однако обжиг при 1323К в течение 4 часов не привел к полному исчезновению самых интенсивных линий $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($2\theta = 33,2^\circ, 35,7^\circ$), что указывает на незавершенность процесса образования твердофазного взаимодействия BaCr_2O_4 с $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с образованием конеч-

ного продукта $\text{BaCr}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$. На дифрактограмме смеси ($\text{BaCr}_2\text{O}_4 + 5\text{Fe}_2\text{O}_3$), обожженной при 1573К в течение 2 часов, рентгеновские линии $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ отсутствуют.

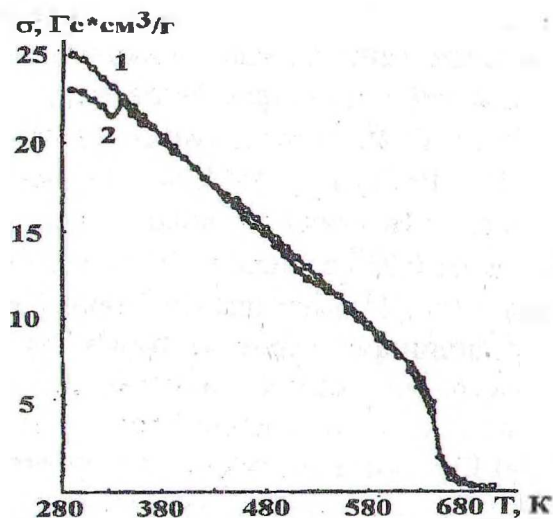


Рис. 14. Температурная зависимость удельной намагниченности насыщения σ смеси ($\text{BaCO}_3 + 5\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$), обожженной при 1573 К в течение 2 часов (1), и смеси ($\text{BaCr}_2\text{O}_4 + 5\text{Fe}_2\text{O}_3$), обожженной при 1573 К в течение 2 часов (2)

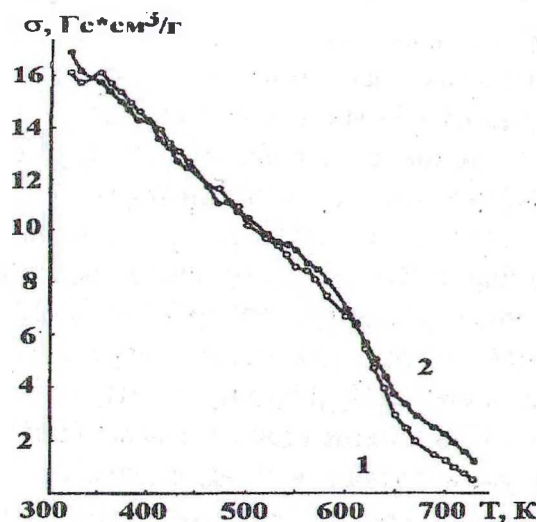


Рис. 15. Температурная зависимость удельной намагниченности насыщения σ смеси ($\text{BaCr}_2\text{O}_4 + 5\text{Fe}_2\text{O}_3$), обожженной при 1323К в течение 30 (1) и 120 мин (2)

Кривые температурной зависимости удельной намагниченности насыщения смесей ($\text{BaCO}_3+5\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3$) и ($\text{BaCr}_2\text{O}_4+5\text{Fe}_2\text{O}_3$), обожженных при 1573К в течение 2 ч, полностью совпадают между собой (рис. 14), что указывает на образование одного и того же конечного продукта $\text{BaCr}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$ с температурой Кюри 660 К. Кривые температурной зависимости удельной намагниченности насыщения смесей ($\text{BaCr}_2\text{O}_4+5\text{Fe}_2\text{O}_3$), обожженных при 1323 К в течение 30 и 120 мин (рис. 15), указывают на неоднородность по составу образовавшейся фазы твердого раствора $\text{BaCr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$, в котором содержание хрома меняется от $x=2$ (температура Кюри равняется 660 К) до $x=0$ (температура Кюри феррита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ равна 723-740 К).

Это можно объяснить, воспользовавшись результатами работы [4], в которой показано, что твердофазное взаимодействие BaFe_2O_4 и Fe_2O_3 с образованием феррита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ протекает за счет взаимной диффузии ионов Ba^{2+} и Fe^{3+} . При этом подвижность ионов Ba^{2+} значительно больше подвижности ионов Fe^{3+} . По этой причине фаза $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ в основном образуется на частичках Fe_2O_3 по реакции $30\text{Fe}_2\text{O}_3+5\text{Ba}^{2+}+5\text{O}^{2-}=5\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. На частичках феррита бария BaFe_2O_4 образуется значительно меньший слой феррита бария со структурой магнетопломбита по реакции $6\text{BaFe}_2\text{O}_4 = \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}+5\text{Ba}^{2+}+5\text{O}^{2-}$ (ионы 5Ba^{2+} , 5O^{2-} диффундируют в Fe_2O_3). Вероятно, ионы Cr^{3+} хромита бария BaCr_2O_4 также диффундируют в кристаллическую решетку $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ значительно медленнее, чем ионы Ba^{2+} этого соединения. Поэтому при взаимодействии хромита бария BaCr_2O_4 с оксидом железа в кристаллическую решетку $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ внедряются в основном ионы Ba^{2+} и в значительно меньшем количестве ионы Cr^{3+} , что и приводит к кристаллизации твердого раствора $\text{BaCr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$, содержащего незначительное количество ионов Cr^{3+} . Температура Кюри такой фазы практически равна температуре Кюри феррита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (740 К). Такой механизм взаимодействия BaCr_2O_4 и Fe_2O_3 должен привести либо к выделению фазы оксида хрома Cr_2O_3 по реакции $\text{BaCr}_2\text{O}_4=\text{Ba}^{2+}+\text{O}^{2-}+\text{Cr}_2\text{O}_3$ (ионы Ba^{2+} , O^{2-} диффундируют в кристаллическую решетку $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), либо к образованию хромита бария $\text{BaCr}_{12}\text{O}_{19}$ по реакции $6\text{BaCr}_2\text{O}_4=\text{BaCr}_{12}\text{O}_{19}+5\text{Ba}^{2+}+5\text{O}^{2-}$. Однако рентгенофазовый анализ не показал присутствия Cr_2O_3 и $\text{BaCr}_{12}\text{O}_{19}$ в промежуточном продукте твердофазного взаимодействия BaCr_2O_4 и Fe_2O_3 . Нам не удалось также получить фазу $\text{BaCr}_{12}\text{O}_{19}$ при обжиге специально приготовленной смеси ($\text{BaCO}_3+6\text{Cr}_2\text{O}_3$) при температуре 1573 К в течение 4 часов. Параметры кристаллической решетки a и c твер-

дых растворов $\text{BaCr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$, образовавшихся при нагревании смеси ($\text{BaCr}_2\text{O}_4+5\text{Fe}_2\text{O}_3$) при 1323К, практически не зависят от времени обжига, хотя состав твердого раствора при этом меняется. Меньшая чувствительность параметров кристаллической решетки a и c к неоднородности по составу образующихся в ходе реакции твердых растворов $\text{BaCr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ по сравнению с информацией, полученной из анализа кривых температурной зависимости удельной намагниченности насыщения, вероятно, объясняется близостью ионных радиусов ионов Fe^{3+} , Cr^{3+} . Наоборот, замещение ионов Fe^{3+} в кристаллической решетке феррита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ на ионы Cr^{3+} приводит к значительным изменениям обменных взаимодействий, ответственных за упорядочение спиновых магнитных моментов ионов Fe^{3+} , что и делает кривую температурной зависимости удельной намагниченности насыщения чувствительной к неоднородности состава твердого раствора $\text{BaCr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$. Параметры a и c кристаллической решетки твердого раствора $\text{BaCr}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$, полученного путем обжига смеси порошков ($\text{BaCr}_2\text{O}_4+5\text{Fe}_2\text{O}_3$) при 1573 К в течение 2 часов, равны 5,885 Å и 23,287 Å. Параметры a и c того же твердого раствора $\text{BaCr}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$, полученного путем обжига смеси порошков ($\text{BaCO}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3+5\text{Fe}_2\text{O}_3$) при 1573 К в течение 2 часов, равны 5,879 Å и 23,100 Å.

Кинетика и механизм образования твердого раствора $\text{SrCr}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$

Методика образования твердого раствора $\text{SrCr}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$ со структурой магнетопломбита была такой же, как при исследовании кинетики образования твердых растворов $\text{BaAl}_{2,5}\text{Fe}_{9,5}\text{O}_{19}$, $\text{BaCr}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$, $\text{SrAl}_{2,5}\text{Fe}_{9,5}\text{O}_9$. Изотермический обжиг спрессованных таблеток смеси порошков ($\text{SrCO}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3+5\text{Fe}_2\text{O}_3$) проводили при температурах 1203, 1223, 1253К в течение 5, 10, 15, 60, 120, 180, 240, 480 мин.

Рентгенофазовый анализ, проведенный на аппарате ДРОН-3 в излучении CoK_α , показывает, что синтез твердого раствора феррита-хромита стронция $\text{SrCr}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$ при нагревании смеси порошков ($\text{SrCO}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3+5\text{Fe}_2\text{O}_3$) протекает через стадию образования промежуточных соединений SrFeO_{3-x} и SrCrO_4 , а не SrCrO_{3-x} (рис.16).

Рентгеновские линии при $2\theta=30,10; 30,90; 34,65^\circ$, присутствующие на дифрактограмме смесей, обожженных при 1253К в течение от 5 до 90 мин, и рассчитанные по ним межплоскостные расстояния, хорошо согласуются с литературными данными для SrCrO_4 , а не SrCrO_{3-x} (табл.4).

Рентгенограмма приготовленной нами смеси ($\text{SrCO}_3+0,5\text{Cr}_2\text{O}_3$), обожженной на воздухе при 1423К в течение 2 часов, также хорошо согласуется с данными, приведенными в литературе для SrCrO_4 , а не SrCrO_{3-x} (табл.4). Самый интенсивный рентгеновский рефлекс фазы SrFeO_{3-x} ($2\theta=38,1^\circ$, $d=2,74 \text{ \AA}$) присутствовал только на дифрактограмме смеси ($\text{SrCO}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3+5\text{Fe}_2\text{O}_3$), обожженной при 1173К в течение 30 мин, степень превращения которой в продукты была незначительна. На остальных рентгенограммах этой смеси, обожженной при более высоких температурах (1203, 1223К), этот рентгеновский рефлекс фазы SrFeO_{3-x} не появлялся. Вероятно, это связано с большой ее реакционной способностью, в результате чего образуется гексагональная фаза $\text{SrCr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$.

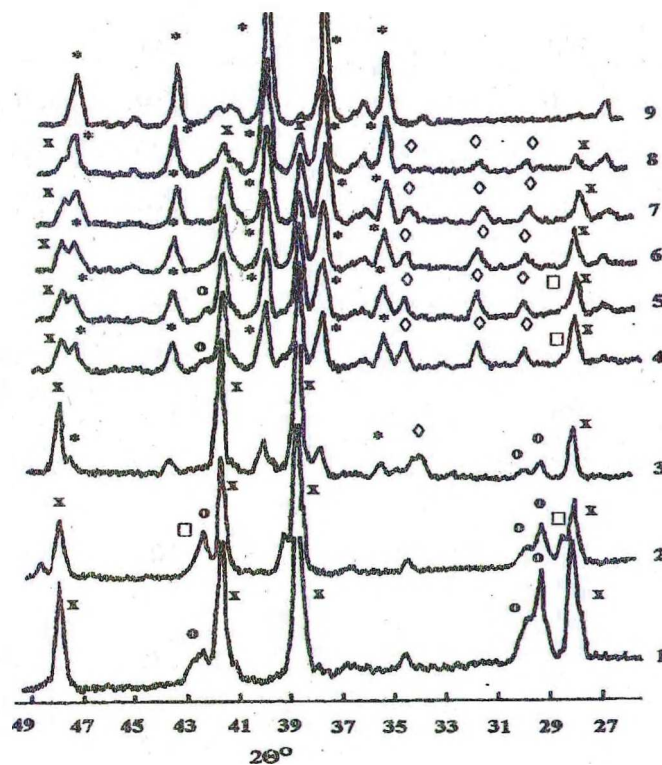


Рис. 16. Рентгеновские дифрактограммы в области углов 2θ 25-50 $^\circ$ смеси ($\text{SrCO}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3+5\text{Fe}_2\text{O}_3$), обожженной при 1253К в течение 0 (2), 5 (4), 10 (5), 15 (6), 60 (7), 90 (8), 480 мин (9): 1,2 – дифрактограммы смеси ($\text{SrCO}_3+4,75\text{Fe}_2\text{O}_3+1,5\text{Al}_2\text{O}_3$), обожженной при 1173К соответственно 0 и 5 мин. Рентгеновские пики $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (x), SrCO_3 (o), SrCrO_4 (\diamond), Cr_2O_3 (*), $\text{SrCr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ (V)

Следует отметить, что самые интенсивные рентгеновские линии карбоната стронция, которые присутствуют на дифрактограмме исходной смеси, уже отсутствуют на дифрактограмме смеси, обожженной при 1253К в течение 5 мин. Увеличение времени нагревания смеси ($\text{SrCO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 5\text{Fe}_2\text{O}_3$) при 1253К приводит к уменьшению высоты рентгеновских линий $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и увеличению – для гексагональной фазы $\text{SrCr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$.

Таблица 4

Интенсивность рентгеновских линий и межплоскостные расстояния хромата SrCrO_4 , хромита SrCrO_{3-x} и смеси $\text{SrCO}_3 + 0,5\text{Cr}_2\text{O}_3$, обожженной при 1150⁰С в течение 2 часов

SrCrO_{3-x}			SrCrO_4			$\text{SrCO}_3 + 0,5\text{Cr}_2\text{O}_3$	
d, Å	I/I _i	hkl	d, Å	I/I _i	hkl	d, Å	I/I _i
3,820	10	100	3,692	30	020	3,7871	35
2,700	100	110	3,442	75	200	3,4472	100
2,204	65	111	3,252	100	120	3,2593	80
1,209	80	200	3,122	16	210	3,1222	20
1,708	16	210	2,999	25	112	2,9979	30
1,559	80	211	2,616	6	211	2,7069	6
1,350	60	220	2,565	6	112	2,5441	10
1,273	8	300	2,519	8	220	2,5207	8
		221					
1,207	40	310	2,345	6	301	2,3410	5
1,151	20	222	2,319	4	130		
1,020	50	321	2,306	10	031	2,3085	6
0,9542	16	400	2,234	10	221	2,2358	9
					311		
0,9261	8	410					
0,8998	35	330	2,060	14	212	2,0641	10
			1,980	6	321	2,0346	2
			1,969	16	132	1,9991	3
			1,950	12	320	1,9649	9
						1,9629	31

При этом не обнаружено смещения максимумов рентгеновских линий $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, что указывает на отсутствие образования твердых растворов $\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$. Если исходная смесь ($\text{SrCO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 5\text{Fe}_2\text{O}_3$) является не ферромагнитной, то обжиг при 1253К в течение 5 мин приводит к образованию ферромагнитной фазы, и удельная намагниченность смеси становится равной $17,8 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$. Увеличение времени обжига до 60 мин приводит лишь к небольшому росту намагниченности до величины $19,2 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$. Затем рост намагниченности с увеличением времени взаимодействия становится более выраженным, а потом опять замедляется. Такое сложное изменение намагниченности, вероятно, связано с тем, что на различных стадиях процесса образуется ферромагнитная фаза с различной намагниченностью из-за неоднородности состава по содержанию хрома. Согласно литературным данным, параметры a и c феррита стронция соответственно равны $5,8664 \text{ \AA}$, $22,987 \text{ \AA}$ [16]. Расчет параметров a и c кристаллической решетки гексагональной фазы $\text{SrCr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$, образовавшейся при обжиге смеси ($\text{SrCO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 5\text{Fe}_2\text{O}_3$) при 1253К в течение различного времени, показал, что увеличение времени обжига до 480 мин практически не влияет на величину параметра a ($5,868\text{--}5,872 \text{ \AA}$) и приводит к постепенному уменьшению параметра c от $23,081 \text{ \AA}$ до $22,971 \text{ \AA}$. Степень превращения оксида железа α в продукт рассчитана по высоте рентгеновского пика $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($2\theta = 38,70^\circ$) (рис.17), а степень образования магнитной фазы – по удельной намагниченности насыщения σ_{20} . На рис. 17 приведено также изменение степени превращения оксида железа в смеси ($\text{SrCO}_3 + 1,25\text{Al}_2\text{O}_3 + 4,75\text{Fe}_2\text{O}_3$) в зависимости от времени обжига при 1173К (кривая 3).

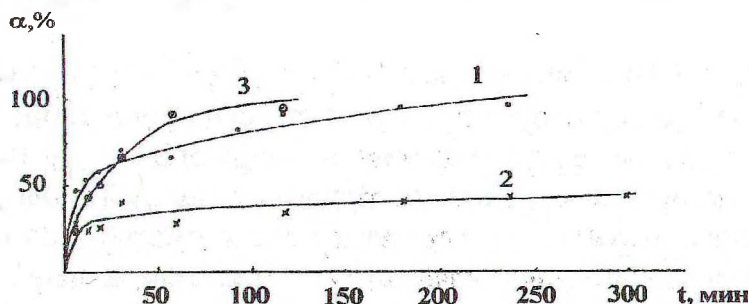


Рис. 17. Изменение степени взаимодействия α оксида железа в зависимости от времени нагревания смеси ($\text{SrCO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 5\text{Fe}_2\text{O}_3$) при температурах 1253К (1), 1203К (2) и смеси ($\text{SrCO}_3 + 1,25\text{Al}_2\text{O}_3 + 4,75\text{Fe}_2\text{O}_3$), обожженной при температуре 1173К (3)

Для времени обжига более 30 мин эта кривая проходит заметно выше кривой 1, полученной для смеси ($\text{SrCO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 5\text{Fe}_2\text{O}_3$) при температуре 1253К, т.е. при более высокой, чем обжиг смеси с оксидом алюминия. Следовательно, как и в случае образования феррита-хромита бария, образование феррита-хромита стронция гексагональной структуры протекает медленнее, чем феррита-алюмината. Степень образования магнитной фазы для всех времен обжига при 1253К была несколько меньше степени превращения оксида железа. Несмотря на приближенный расчет α по удельной намагниченности насыщения, это указывает на то, что оксид железа расходуется не только на образование ферромагнитной фазы $\text{SrCr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$, но и на другие фазы, не являющиеся магнитными. Магнитная фаза, образующаяся в смесях ($\text{SrCO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 5\text{Fe}_2\text{O}_3$) со степенью превращения $\alpha < 50\%$, имеет температуру Кюри 765К (рис. 18), т.е. близкую к величине температуры Кюри феррита стронция.

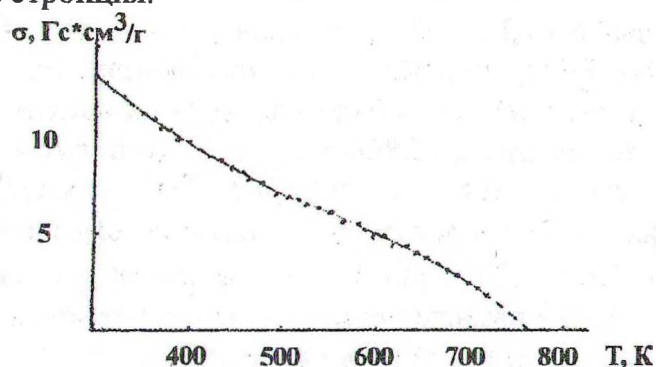


Рис. 18. Температурная зависимость удельной намагниченности σ смеси ($\text{SrCO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 5\text{Fe}_2\text{O}_3$), обожженной при 1253К в течение 10 мин

В смесях со степенью превращения $\alpha > 50\%$ наряду с этой магнитной фазой присутствует продукт с температурой Кюри $\approx 680\text{К}$, отвечающей приблизительно твердому раствору $\text{SrCrFe}_{11}\text{O}_{19}$ (рис. 19).

Можно предположить, что в начале взаимодействия оксид хрома в основном расходуется на образование хромата стронция SrCrO_4 , который в дальнейшем взаимодействует с оксидом железа или с ортоферритом стронция $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ с образованием твердых растворов $\text{SrCr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$, $\text{SrFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-x}$. Взаимодействие твердого раствора $\text{SrCr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ с оксидом железа приводит к образованию твердого раствора $\text{SrCr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$.

Для начального периода твердофазного взаимодействия, протекающего в смеси порошков ($\text{SrCO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 5\text{Fe}_2\text{O}_3$) при температуре 1203, 1223, 1253К, константы $K_{\text{Я}}$ уравнения Яндера равны $5,5 \cdot 10^{-4}$; $2,45 \cdot 10^{-3}$; $5,15 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$. В зависимости от температуры они изменяются по уравнению $K_{\text{Я}} = 2,381 \cdot 10^{22} \cdot \exp(-590,4 \cdot 10^3 / RT)$.

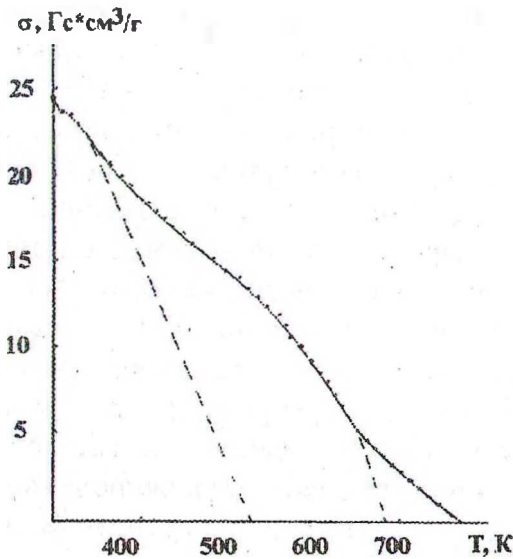


Рис. 19. Температурная зависимость удельной намагниченности насыщения σ смеси ($\text{SrCO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 5\text{Fe}_2\text{O}_3$), обожженной при 1173К в течение 8 часов

Как и в исследованных системах с оксидом алюминия, образование феррита-хромита стронция $\text{SrCr}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$ протекает с большей скоростью, чем образование феррита-хромита бария $\text{BaCr}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$. Однако в данном случае энергия активации процесса образования феррита-хромита стронция $\text{BaCr}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$ (590,4 кДж/моль) больше энергии активации процесса образования феррита-хромита бария $\text{BaCr}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$ (449 кДж/моль). Зато предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса температурной зависимости $K_{\text{Я}}$ твердофазной реакции образования феррита-хромита стронция на 7 порядков больше этого множителя для реакции образования феррита-хромита бария, что компенсирует большее значение энергии активации. В итоге получается, что при одной и той же температуре постоянная уравнения Яндера реакции образования $\text{SrCr}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$ больше, чем для $\text{BaCr}_x\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$.

Выводы

Установлено, что в смесях порошков оксидов железа, алюминия, хрома и карбонатов бария, стронция образование высококоэрцитивных твердых растворов ферритов-алюминатов, ферритов-хромитов бария, стронция со структурой магнетоплюмбита протекает более сложно, чем ферритов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Если твердофазный синтез $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ протекает через стадию образования одного промежуточного соединения (соответственно BaFe_2O_4 , SrFeO_{3-8}), то при синтезе твердых растворов ферритов-алюминатов, ферритов-хромитов образуется не менее двух промежуточных соединений. При этом ввиду различной реакционной способности оксидов железа, алюминия, хрома (различная диффузионная подвижность ионов Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+}) образующаяся в ходе реакции фаза твердого раствора со структурой магнетоплюмбита не является однородной по составу и в магнитном отношении. Как правило, образующаяся промежуточная фаза твердого раствора феррита-алюмината, феррита-хромита содержит значительно меньше алюминия или хрома, чем заданный конечный продукт. В свою очередь, из-за более высокой подвижности ионов Sr^{2+} , чем ионов Ba^{2+} , образование твердых растворов на основе феррита стронция протекает с большей скоростью, чем растворов на основе феррита бария. Более низкая скорость образования твердых растворов ферритов-хромитов, чем твердых растворов ферритов-алюминатов, косвенно указывает на более низкую диффузионную подвижность ионов Cr^{3+} , чем ионов Al^{3+} в кристаллической решетке магнетоплюмбита. Энергия активации процесса твердофазного образования твердых растворов ферритов-алюминатов, ферритов-хромитов бария, стронция возрастает от 390 до 590 кДж/моль в следующей последовательности: $\text{SrAl}_{2,5}\text{Fe}_{9,5}\text{O}_{19} < \text{BaAl}_{2,5}\text{Fe}_{9,5}\text{O}_{19} < \text{BaCr}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{19} < \text{SrCr}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$. В такой же последовательности идет возрастание (от $3,22 \cdot 10^4$ до $2,38 \cdot 10^{22} \text{ мин}^{-1}$) предэкспоненциального множителя K_0 уравнения Аррениуса $K_A = K_0 \cdot \exp(-E/RT)$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сирота Н.Н. Физико-химическая природа высококоэрцитивных сплавов // Труды научно-технического общества черной металлургии. - 1955. - Т.6. - С. 152-203.
2. Вольфарт Э. Магнитотвердые материалы. - М. - Л.: Госэнергоиздат, 1963. - С.198.

3. König U.// Techn. Mitt. Krupp. Forschungs Ber. - 1974. - V. 32. № 3. - P. 73-83.
4. Аксельрод Н.Л., Ткаченко Е.В., Буянова Е.С., Шаповалов А.Г. Кинетика и механизм твердофазного синтеза гексаферритов бария // ЖНХ.-1984.- Т.29. № 2.-С.2775-2779.
5. Аксельрод Н.Л. Ферриты бария и стронция (фазовые соотношения, свойства, кинетика, механизм и технология синтеза): Автореферат кандидатской диссертации: 02.04.00 / УГУ.- Свердловск, 1987.
6. Башкиров Л.А., Бутько Т.А., Дудчик Г.П. и др. Образование твердого раствора феррита-алюмината бария $\text{BaFe}_6\text{Al}_6\text{O}_{19}$ при взаимодействии порошков $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ // Оксиды. Физико-химические свойства и технология. - Екатеринбург, 1998. С. 16-23.
7. ICDD N20-132.
8. ICDD N17-306.
9. Bertaut F., Deschamps A., Dauthenet R., Pickart S. Substitution dans les hexaferrites de L'ion Fe^{3+} per Al^{3+} , Ga^{3+} , Cr^{3+} //J. Phys. Radium.- 1959.- № 20.- P. 404-408.
10. Бокий Г.Б. Кристаллография.- М.: Наука, 1971.
11. ICDD N16-322.
12. ICDD N15-376.
13. Башкиров Л.А., Бутько Т.А., Дудчик Г.П. и др. Кинетика образования твердых растворов феррита-хромита бария $\text{BaCr}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$ при взаимодействии порошков BaCr_2O_4 и $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ // Весці НАНБ, серія хім. навук.- 1999.- № 2.- С. 5-9.
14. ICDD N20-1192.
15. ICDD N15-368.
16. Сирота Н.Н., Бондарь В.Н., Фоменко Г.В. Рентгенографическое исследование тройной системы барий-стронций-кальциевых ферритов // Физические свойства ферритов.- Мн.: Наука и техника, 1967.- С.83-88.