

Б. Е. ЛЕВИН,
Ю. Д. ТРЕТЬЯКОВ,
Л. М. ЛЕТЮК

Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов

*Под редакцией
проф. докт. техн. наук Б. Е. ЛЕВИНА*

*Допущено Министерством высшего и среднего
специального образования СССР в качестве
учебного пособия для студентов вузов,
обучающихся по специальности «Технология
специальных материалов электронной техники»*



МОСКВА
«МЕТАЛЛУРГИЯ» 1979

Рецензенты: 1. Кафедра электротехнических материалов и кабелей Московского энергетического института.
2. Докт. физ.-мат. наук Ю. М. Яковлев

АННОТАЦИЯ

Книга предназначена для студентов вузов и университетов, специализирующихся в области полупроводников. Она может быть также использована инженерно-техническими работниками, занимающимися производством и применением ферритов.

Рассматривается кристаллическая структура, магнитные, электрические и физико-химические свойства ферритов со структурой шпинели, граната, магнетоплюмбита и перовскита. Описываются технологические процессы получения поликристаллических ферритов и монокристаллов для различных видов применений. Приводятся электродинамические характеристики ферритовых материалов и устройств в диапазоне высоких и сверхвысоких частот.

Предисловие

Одной из важных задач, поставленных XXV съездом КПСС, является внедрение в производство новейших достижений науки и техники, в том числе всемерное развитие микроминиатюризации и радиоэлектронной промышленности. Решения съезда обращают особое внимание на необходимость создания новых магнитных и полупроводниковых материалов и технически ценных сплавов. Среди этих материалов важное место занимают магнитные полупроводники — ферриты. Ряд книг, опубликованных в СССР и за рубежом по вопросам теории и практики получения и применения различных ферритовых материалов, носят частный характер и не в полной мере описывают связь структуры и свойств этих материалов с их эксплуатационными характеристиками, а также новые области применения ферритов. В то же время развитие ферритовой техники требует детального рассмотрения комплексных характеристик этих материалов и создания единого пособия, объединяющего в рамках утвержденных программ не только основные сведения по теории ферритизма, физико-химическим основам получения ферритов, но и вопросы технологии изготовления и практического применения различных ферритовых материалов.

Книга содержит сведения об основных магнитных, электрических и физико-химических свойствах ферритов. В виде отдельной главы изложена химия и термодинамика ферритообразующих систем.

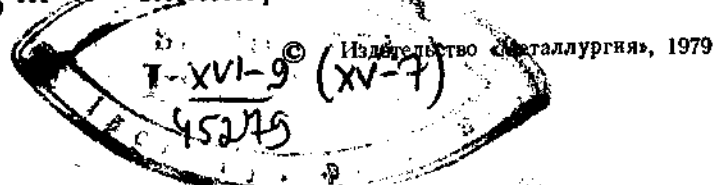
На основе обобщения литературных данных, результатов собственных исследований авторов и материалов, предоставленных коллегами, предпринята попытка рассмотреть комплекс вопросов, связанных с кристаллической структурой, физико-химическими свойствами и параметрами ферритовых материалов с технологией их изготовления и применением в различных областях техники.

Описано получение и применение в СВЧ устройствах монокристаллов ферритов со структурой шпинели и граната, а также ферритов и использование ферритов с совмещенными свойствами. К ним в первую очередь относятся монокристаллы ферритовые пленки со структурой граната и перовскита с выделенными магнитными, акустическими и оптическими свойствами, применяемые для таких разнообразных интегральных устройств, как магнитоакустические линии задержки, магнитооптические образователи лазерного излучения и пр., а также пленки ферритов, которые служат основой для хранения и переработки информации с использованием подвижных цилиндрических доменов, магнитооптических модуляторов видимого и инфракрасного излучения и в голографических схемах на основе магнитной пленки на прозрачных монокристаллических пластинах. В отдельной главе описаны основные методы исследования структуры и выделения свойств ферритов.

Л 31103-058
040(01)-70

111-79

2600500000-



При изложении использовались курсы лекций, которые авторы в течение ряда лет читали в Московском государственном университете им. М. В. Ломоносова и Московском институте стали и сплавов.

Представленный в книге материал соответствует специальностям: полупроводники и диэлектрики — 0604, материалы электронной техники — 0643, химическая технология керамики и огнеупоров — 0830, термодинамика и химия ферритообразующих систем — 02070, а также отражает разделы спецкурса специальностей: автоматика и телемеханика — 0606, математические счетно-решающие приборы — 0608, информационно-измерительная техника — 0642, инженерная электроника — 0645, промышленная электроника — 01612 и конструирование и производство электронно-вычислительной аппаратуры — 0612.

Глава I написана Б. Е. Левиным и Л. М. Летюком, глава II — Л. М. Летюком, глава III — Ю. Д. Третьяковым при участии Н. Н. Олейникова и А. П. Можая, глава IV — Б. Е. Левиным при участии И. И. Каневой, Л. М. Летюка, В. А. Граника и И. С. Рыбачук, разделы 1 и 2 главы V — Д. Н. Покусиним, разделы 3 и 5 — Д. Г. Крутогиным, раздел 4 — В. А. Граником, глава VI — Б. Е. Левиным при участии В. А. Граника, Д. Г. Крутогина и Ю. Г. Саксонова.

Общее редактирование книги осуществлено Б. Е. Левиным.

Авторы приносят глубокую благодарность рецензентам: доктору физико-математических наук Ю. М. Яковлеву и коллективу кафедры «Электротехнические материалы и кабели» Московского энергетического института, особенно сотрудникам этой кафедры доценту П. А. Арсеньеву и старшему научному сотруднику А. М. Балбашову, за ценные замечания, сделанные при просмотре рукописи.

Все критические замечания и пожелания авторы примут с признательностью.

Большой вклад в развитие исследований в области теории ферромагнетизма внесли русские и советские ученые. Среди них первую очередь следует отметить работы таких русских физиков, как А. Г. Столетов, Б. Л. Розинг и В. К. Аркадьев. Теоретическое обоснование модели доменной структуры и разработка квантовомеханической теории ферромагнетизма являются заслугой советских ученых Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшица и Я. И. Френкеля.

Первым давно известным ферритовым материалом является феррит железа Fe_3O_4 — магнетит, широко встречающийся в природе в рудных телах. В конце XIX в. были получены первые результаты измерений некоторых физических параметров магнетита. К началу XX в. относится получение Гильбертом первых искусственных низкопропускаемых ферритов со структурой шпинели и попытка их применения в качестве магнитных сердечников. Однако упомянутые ферриты не могли конкурировать с известными магнитномягкими материалами и в течение нескольких десятилетий не получали технического развития.

В начале тридцатых годов были опубликованы результаты исследований теплоемкости, структуры и магнитных свойств ряда ферритов со структурой шпинели.

Применение ферритовых материалов в технике относится к сороковым годам и связано с работой голландской лаборатории фирмы «Филипс». При этом была показана возможность получения ферритов с малыми потерями и высокой начальной магнитной проницаемостью. Большое число сообщений из разных стран о весьма интенсивных исследованиях в области ферритов начало поступать вскоре после окончания второй мировой войны. При этом особое значение имела предложенная Неелем модель ферромагнетизма, включающая понятие обменного взаимодействия и магнитных подрешеток, экспериментально подтвержденная Гийо и Гортером. Яфет и Киттель предложили уточненную модель подрешеток с неколлинеарным расположением магнитных моментов. Позднее для ряда ферритов была показана возможность существования спиральной спиновой конфигурации. Экспериментальное подтверждение катионного распределения в ферритах было получено в полном согласии с теорией при помощи нейтронографического анализа.

Исследования в области теории и практики СВЧ ферритов были развиты в пятидесятые годы. На их основе был разработан и освоен в производстве ряд ферритовых СВЧ устройств различного назначения.

Применение ферритов в устройствах широкого диапазона стало возможным в результате исследований частотной зависимости характеристик этих материалов, проведенных Полдером и Радо, которые подробно рассмотрели явление ферромагнитного резонанса.

В шестидесятых годах Смитом, Вейном и Гийо была подробно изучена кристаллическая и магнитная структура ряда магнитных полупроводников, в первую очередь ферритов со структурой шпинели, магнетопломбита, граната и перовскита. В последнее время большое развитие получили работы по использованию цилиндрических доменов для хранения и переработки информации.

Прогресс в изучении физических свойств и применении ферритов в различных областях техники непосредственно связан с работами таких советских ученых, как С. В. Вонсовский, С. П. Шубин, Г. А. Смоленский, Н. С. Акулов, Я. С. Шур, Е. И. Кондорский, К. М. Поливанов, Р. И. Янус, Н. Н. Боголюбов, С. В. Тябликов, И. Е. Дзялошинский, К. П. Белов, Л. В. Киренский, К. Б. Власов, Н. В. Волкенштейн, А. Н. Мень, Е. А. Туров, Б. Г. Лившиц, Н. Н. Сирота, В. В. Бардиж, А. Г. Гуревич, А. Л. Микаэлян, а также Л. И. Рабкин, Н. Н. Шольц, Ю. М. Яковлев, М. В. Вамберский, Б. М. Лебедь и др.

Новые условные обозначения

- B — магнитная индукция;
- B_{\max} — максимальная магнитная индукция;
- B_r — остаточная магнитная индукция;
- \mathcal{W}_{\max} — максимальная магнитная энергия;
- E_k — кулоновская энергия взаимодействия;
- E_v — борновская энергия отталкивания;
- $E_{\text{пред}}$ — энергия предпочтения иона;
- $E_{\text{окт}}$ — энергия стабилизации ионов в октаэдрических положениях;
- $E_{\text{тет}}$ — энергия стабилизации ионов в тетраэдрических положениях;
- e — заряд электрона;
- f — частота электромагнитного поля; частота;
- G — свободная энергия Гиббса;
- H — напряженность магнитного поля; энтальпия;
- H_c — коэрцитивная сила;
- H_{\max} — максимальная напряженность магнитного поля;
- H_{H_0} — коэрцитивная сила по индукции;
- H_{H_0} — коэрцитивная сила по намагниченности;
- TKH_0 — температурный коэффициент коэрцитивной силы;
- H_0 — внутреннее намагничивающее поле;
- H_A — эффективное поле кристаллографической анизотропии;
- ΔH — ширина линии ферромагнитного резонанса;
- \vec{M}_l — орбитальный магнитный момент;
- \vec{M}_s — намагниченность насыщения;
- M_l — полный магнитный момент атома;
- N_i — размагничивающий фактор по оси i ;
- P_l — полный орбитальный момент количества движения;
- \vec{P}_s — полный спиновый момент количества движения;
- \vec{P}_l — полный момент количества движения;
- P_{O_2} — парциальное давление кислорода в газовой фазе;
- $P_{\text{пор}}$ — пороговая мощность;
- Q — добротность;
- S_{ij} — элементы матрицы рассеивания;
- T_c — температура Кюри;
- T_N — температура Нееля;
- μ_1/dV_z — коэффициент импульсной квадратности;
- α — коэффициент прямоугловости петли гистерезиса;
- β — коэффициент квадратности петли гистерезиса;
- $\text{tg } \delta_e$ — тангенс угла диэлектрических потерь;
- $\text{tg } \delta$ — тангенс угла магнитных потерь;
- δ_e — угол диэлектрических потерь;
- ϵ, ϵ' — диэлектрическая проницаемость;
- ϵ'' — диэлектрические потери;
- λ_s — магнитострикция насыщения;
- λ_t — спонтанная магнитострикция;
- μ_n — начальная магнитная проницаемость;
- $\mu_{\text{диф}}$ — дифференциальная магнитная проницаемость;
- μ_{\max} — максимальная магнитная проницаемость;
- $\mu_{\text{эфф}}$ — эффективный магнитный момент иона;
- μ_i — химический потенциал i -того компонента;
- θ — относительная плотность;
- θ_p — парамагнитная точка Кюри;
- κ — магнитная восприимчивость.

В книге используются системы единиц СГСМ, наиболее широко применяемые в литературе по ферромагнетизму.

Кристаллохимия ферритов

1. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ СТРУКТУР ФЕРРИТОВ

Ферритами называются магнитные полупроводники со структурой ионных кристаллов, образованные на основе химического соединения окиси железа Fe_2O_3 с окислами других металлов. Состав ферритов может быть выражен общей формулой $(Me_k^{2+}O_k^{2-})_{m/2}(Fe_2^{3+}O_3^{2-})_n$, где Me — характеризующий металл, k — его валентность, а m и n — целые числа.

Магнитные, электрические и физико-химические свойства ферритов определяются валентным состоянием ионов металлов и их распределением в кристаллической решетке, характеризующейся определенными видами и уровнями точечных дефектов.

Изучение кристаллохимии ферритов и в первую очередь валентности катионов, симметрии их окружения и характера химической связи, имеет важное значение для получения технических материалов с заданным комплексом свойств.

Известен ряд структур ферритов. Наибольший интерес представляют следующие:

- 1) феррошпинели, имеющие кристаллическую структуру природного минерала шпинели $MgO \cdot Al_2O_3$;
- 2) феррогранаты — ферриты со структурой минерала граната $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$;
- 3) гексаферриты — ферриты с гексагональной структурой $MeFe_{12}O_{10}$, где Me — Ba, Pb, Sr;
- 4) ферриты с орторомбической структурой типа искаженной структуры перовскита $CaTiO_3$ — ортоферриты.

2. КАТИОННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В ФЕРРИТАХ

Ферриты со структурой шпинели

Структура типа шпинели характерна для многих широко применяющихся ферритов.

Химическая формула простых (т. е. содержащих не более двух разных катионов) феррошпинелей может быть представлена в виде: $Me_k^{2+}O_k^{2-} \cdot Fe_2^{3+}O_3^{2-}$ ($k=2; m=1; n=1$), где наряду с ионами кислорода (ионный радиус $1,32 \text{ \AA}$) и трехвалентного железа (ионный радиус $0,67 \text{ \AA}$) присутствуют ионы Me^{2+} в виде Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} и Mg^{2+} , ионные радиусы которых лежат в пределах от $0,4$ до 1 \AA . К этой же группе относятся ферриты одновалентного лития $Li_2^+O^{2-}(Fe_2O_3)_5$ ($k=1; m=2; n=5$) и гамма-окиси железа $\gamma\text{-}Fe_2O_3$ с формулой $([V]_{1/3}Fe_{2/3}^{3+})O^{2-}Fe_2^{3+}O_3^{2-}$, где $[V]$ — вакантный катионный промежуток.

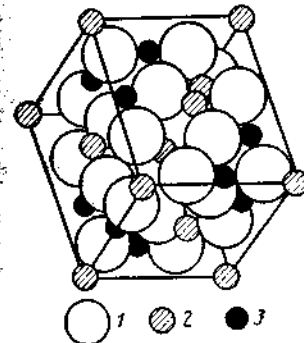


Рис. 1. Структура шпинели:
1 — ионы кислорода; 2 — ионы двухвалентного металла; 3 — ионы трехвалентного металла

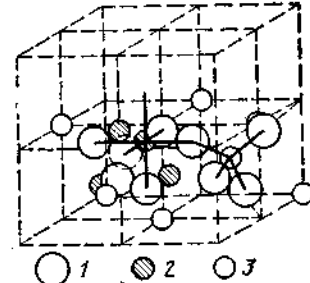


Рис. 2. Положения ионов в элементарной ячейке идеальной шпинели:
1 — ионы кислорода; 2 — ионы металла в октаэдрических положениях; 3 — ионы металлов в тетраэдрических положениях; сплошные линии обозначают четырех- и шестикратную координацию металлических ионов

Элементарная ячейка феррошпинелей представляет собой плотноупакованную гранецентрированную кубическую решетку из анионов кислорода со средней величиной ребра $a \approx 8,4 \text{ \AA}$, в промежутках между которыми определенным образом расположены 24 катиона металлов (рис. 1). Пространственная группа — кубическая $O_h = Fd3m$. В элементарной ячейке содержится восемь формульных единиц $MeFe_2O_4$; 32 иона кислорода образуют 64 тетраэдрических и 32 октаэдрических положения. Из общего числа этих 96 положений только 8 тетраэдрических и 16 октаэдрических заняты катионами. Эти положения называются соответственно А- и В-положениями (рис. 2).

При замещении одних катионов в решетке шпинели другими с различными ионными радиусами происходит нарушение плотнейшей кубической упаковки. В зависимости от ионного радиуса замещающего иона объем тетраэдрических пустот увеличивается или уменьшается в результате одинакового смещения ограничивающих их четырех ионов кислорода «наружу» или «внутрь» вдоль пространственных диагоналей куба с образованием расширенного или сжатого тетраэдра (рис. 3). Одновременно происходит искажение октаэдрических пустот.

Количественной мерой смещения иона кислорода является кислородный параметр u , который характеризует расстояние между ионами кислорода и гранью куба. Для правильной кубической решетки $u_{ид} = 3/8$.

Значения параметров решетки, кислородных параметров, степени обращенности

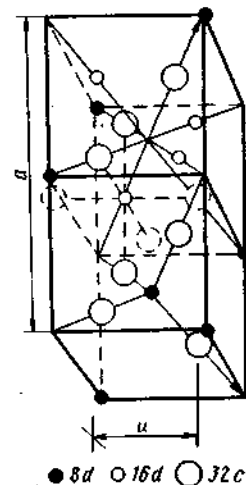


Рис. 3. Расположение ионов в двух смежных октаэдах ячейки шпинели

| Химическая формула | Параметр решетки $a, \text{Å}$ | Кислород- ный пара- метр u | Степень обращен- ности δ | Рентге- новская плотность $d_x, \text{г/см}^3$ |
|--|--------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|---|
| MgFe_2O_4 | 8,38 | 0,382 | 0,9 | 4,52 |
| MnFe_2O_4 | 8,50 | 0,385 | 0,2 | 4,99 |
| FeFe_2O_4 | 8,40 | 0,379 | 1,0 | 5,20 |
| CoFe_2O_4 | 8,38 | 0,381 | 1,0 | 5,30 |
| NiFe_2O_4 | 8,34 | 0,381 | 1,0 | 5,37 |
| CuFe_2O_4 | $a = 8,22;$ $c = 8,71$ | 0,380 | 0,1 | 5,41 |
| ZnFe_2O_4 | 8,44 | 0,385 | 0 | 5,32 |
| CdFe_2O_4 | 8,69 | — | 0 | 5,84 |
| $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$ | 8,33 | 0,382 | 1,0 | 4,76 |
| $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 8,33 | — | 1,0 | 3,67 |

и рентгеновской плотности для некоторых распространенных ферритов со структурой шпинели приведены в табл. 1.

На рис. 2 показаны положения ионов в двух соседних октантах шпинели, разделенных гранью. Катионы, находящиеся в A -положениях, образуют две взаимопроникающие гранецентрированные подрешетки с ребром a , смещенные относительно друг друга на четверть пространственной диагонали куба $1/4a\sqrt{3}$. Катионы, расположенные в октаэдрических положениях, образуют четыре гранецентрированных подрешетки с ребром a , смещенные друг относительно друга на четверть диагонали грани куба $1/4a\sqrt{2}$.

Расстояние между центрами соседних катионов l_{AA} , находящихся в A -положениях, примерно равно 3,65 Å, а находящихся в B -положениях $l_{BB} \approx 2,97$ Å. Расстояние между двумя соседними катионами, один из которых находится в A -положении, а другой в B -положении, $l_{AB} \approx 3,48$ Å.

В структуре шпинели ион кислорода окружен четырьмя катионами, из которых один находится в A -, а три в B -положениях. Если a — параметр элементарной ячейки для феррошпинелей лежит в пределах 8,3—8,5 Å, то расстояние l_{AO} составляет $a(u - 1/4)\sqrt{3}$, а $l_{BO} = a(5/8 - u)$, где O — обозначение ионов кислорода. При этом угол $AOB \approx 125^\circ$, а угол $BOB \approx 90^\circ$.

В зависимости от распределения катионов различают следующие виды структуры феррошпинелей:

а) структуру нормальной шпинели, когда все ионы Me^{2+} занимают A -положения; структурная формула таких ферритов $\text{Me}^{2+}[\text{Fe}_2^{3+}] \text{O}_4^{2-}$. Такое распределение катионов характерно для ферритов ZnFe_2O_4 и CdFe_2O_4 ;

б) структуру обращенной шпинели, когда все ионы Me^{2+} находятся в B -положениях, а ионы Fe^{3+} поровну распределены между A - и B -положениями; структурная формула для ферритов со структурой обращенной шпинели $\text{Fe}^{3+}[\text{Me}^{2+}\text{Fe}^{3+}] \text{O}_4^{2-}$. В качестве характерных примеров подобного распределения катионов следует назвать ферриты NiFe_2O_4 и CoFe_2O_4 .

Структурные формулы литиевого феррита и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ могут быть соответственно представлены как $\text{Fe}[\text{Fe}_{1,5}\text{Li}_{0,5}] \text{O}_4$ и $\text{Fe}^{3+}[\text{V}_{1/3}\text{Fe}_{5/3}^{3+}] \text{O}_4^{2-}$;

в) смешанную структуру шпинели, когда катионы Me^{2+} и Fe^{3+} могут одновременно находиться в A - и B -положениях со структурной формулой вида



где $0 < \delta < 1$.

Параметр δ , определяющий долю ионов Fe^{3+} , расположенных в тетраэдрических положениях, служит мерой обращенности структуры ферритов. Его величина зависит от химического состава феррита, способа его приготовления и режима термической обработки и определяется склонностью катионов занимать определенные положения в структуре. Последняя в свою очередь зависит от ряда факторов, в том числе от размеров ионов, от величины электростатической энергии и др.

Факторы, влияющие на катионное распределение. На распределение катионов по кристаллографическим узлам решетки шпинели влияет целый ряд факторов, основные из которых следующие:

1. Ионный радиус. Тетраэдрические «пустоты» имеют меньшие размеры, чем октаэдрические. Поэтому ионы с меньшим радиусом, как правило, предпочитают занимать преимущественно тетраэдрические положения. Поскольку трехвалентные катионы обычно имеют меньший ионный радиус, чем двухвалентные, то в ферритах со структурой шпинели существует тенденция к образованию обращенной структуры.

В табл. 2 приведены значения ионных радиусов некоторых элементов.

Склонность некоторых катионов занимать определенные положения может быть объяснена их электронным строением и стремлением к энергетически более выгодному распределению зарядов во внутрикристаллическом поле. Ионы Cd^{2+} , Ga^{3+} и Ce^{4+} , например, стремятся занять преимущественно тетраэдрические положения, где их $2p$ -электроны образуют ковалентную связь с шестью $2p$ -электронами иона кислорода. В то же время ионы Ni^{2+} и Cr^{3+} предпочитают октаэдрическое окружение. Ионы Li^+ , Mg^{2+} , Ti^{4+} с наружной электронной оболочкой инертного газа, а также ионы Mn^{2+} , Fe^{3+} со сферически симметричной $3d^5$ -оболочкой не имеют определенной склонности к преимущественному заня-

Значения ионных радиусов для некоторых ионов, Å (Крупичка)

| Положения | Li ⁺ | Zn ²⁺ | Cu ⁺ | Cu ²⁺ | Mg ²⁺ | Mn ²⁺ | Mn ²⁺ |
|-----------|-----------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| A | — | 0,82 | 0,70 | 0,70 | 0,70 | — | 0,91 |
| B | 0,78 | 0,82 | 0,96 | 0,70 | 0,78 | 0,91 | 0,80 |

Примечание. $r_{O^{2-}} = 1,32$ Å.

тию A- или B-положений. Очевидно, что распределение этих ионов в большей мере определяется их ионным радиусом.

В сложных ферритах со структурой шпинели катионы, как правило, предпочитают занимать положения, которые они занимают в моноферритах.

2. Электростатическая энергия. Электростатическая энергия кристаллической решетки соответствует работе, затраченной на сближение ионов при образовании шпинельной структуры.

Если химическую связь в феррошпинелях рассматривать как чисто ионную, то основной вклад в энергию решетки будет вносить кулоновская энергия взаимодействия E_k

$$E_k = -M \frac{e^2}{a},$$

где M — константа Маделунга, величина которой зависит от катионного распределения; a — параметр решетки феррошпинели; e — заряд электрона.

В соответствии с принципом минимизации свободной энергии решетки наиболее вероятно распределение катионов, при котором ионы с меньшим положительным зарядом располагаются в тетраэдрических положениях, а ионы с наибольшим положительным зарядом — в октаэдрических. Поэтому предпочтительное распределение катионов также должно соответствовать условию увеличения кислородного параметра $u > 0,375$. Так, для шпинелей, содержащих двух- и трехвалентные катионы, обращенная структура имеет минимальную энергию решетки при $u < 0,379$, а нормальная структура при $u > 0,379$.

Одним из видов энергии, влияющим на катионное распределение, является борновская энергия отталкивания (потенциальная энергия отталкивания). Зависимость, описывающая этот вид энергии, представлена в виде формулы:

$$E_B = \frac{B}{a^n},$$

где a — параметр решетки; B и n — постоянные.

| Mn ²⁺ | Ni ²⁺ | Fe ²⁺ | Fe ³⁺ | Co ²⁺ | Cr ³⁺ | Al ³⁺ | In ³⁺ | Sc ³⁺ |
|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| — | 0,77 | 0,70 | 0,83 | 0,82 | — | — | — | — |
| 0,52 | 0,77 | 0,74 | 0,83 | 0,65 | 0,64 | 0,57 | 0,65 | 0,83 |

На катионное распределение также влияет электростатическая энергия упорядочения различных катионов в одной и той же подрешетке.

В подрешетке, содержащей различные ионы, всегда существует ближний порядок, даже в тех случаях, когда дальний порядок и не обнаруживается. Поэтому энергия кулоновского взаимодействия и борновская энергия отталкивания должны оцениваться с учетом энергии упорядочения.

Несмотря на то, что точное определение катионного распределения в соединениях со структурой шпинели только на основании расчета электростатических взаимодействий, как правило, невозможно, соответствующие величины следует учитывать при анализе экспериментальных данных.

Упорядочение ионов. В некоторых случаях ферриты со структурой шпинели обладают сверхструктурой, т. е. дальним порядком в расположении катионов. Так, в октаэдрической подрешетке некоторых ферритов наблюдаются порядки 1:1, 1:3, 1:5, в тетраэдрической подрешетке — порядок 1:1.

Явление упорядочения типа 1:1 было обнаружено при 119 К у магнетита Fe_3O_4 , у которого в октаэдрических положениях присутствуют одновременно ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} : $Fe^{2+}[Fe^{3+}Fe^{2+}O_4]^{2-}$. Экспериментальным подтверждением существования упорядочения в магнетите явилось аномальное уменьшение электропроводности (больше, чем на два порядка) и резкое изменение теплоемкости при 119 К. Установлено, что в B-положениях магнетита происходит электронное упорядочение, состоящее в том, что октаэдрические узлы в слоях (001) попеременно занимают ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} .

В зависимости от соотношения чисел катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} явление упорядочения может быть более или менее выраженным. При $N(Fe^{2+})/N(Fe^{3+}) = 1$ имеет место максимум электростатической энергии упорядочения. При $N(Fe^{2+})/N(Fe^{3+}) < 1$ возможность возникновения упорядочения (дальнего порядка) уменьшается.

В литиевом феррите $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$ наблюдается порядок 1:3 в B-подрешетке. В отличие от магнетита упорядочение в литиевом

феррите (структурная формула $\text{Fe}^{3+}[\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}^{3+}\text{O}_4^{2-}]$) наблюдается при температуре $\sim 755^\circ\text{C}$. При этом упорядочение 1 : 3 соответствует расположению трех ионов Fe^{3+} и одного иона Li^+ вдоль направления [110].

В случае магнитной окиси железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{Fe}^{3+}[\square_{1,3} \times \text{Fe}_{0,3}^{3+}\text{O}_4^{2-}])$ в образовании порядка 1 : 5 участвуют вакансии.

Зависимость катионного распределения от температуры. Катионное распределение в ферритах существенно зависит от температуры, атмосферы их спекания и условий охлаждения. В ферритах-шпинелях со смешанной структурой эта зависимость описывается формулой:

$$\frac{\delta(1+\delta)}{(1-\delta)^2} = e^{-\frac{E}{kT}},$$

где k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; E — энергия, затрачиваемая на перераспределение катионов между октаэдрическими и тетраэдрическими положениями.

Наибольшая величина δ обычно характеризует ферриты, закаленные с высоких температур. При медленном охлаждении благодаря диффузии ионов, скорость которой сравнима со скоростью охлаждения, устанавливается энергетически равновесное (или приближающееся к нему) состояние, соответствующее более низким температурам.

Заметное изменение величины степени обращенности наблюдается при термообработке магниевого и медного ферритов. Так, закаленные и медленно охлажденные ферриты магния могут содержать различные количества ионов Mg^{2+} в А-положениях (от 1% до 26%).

В случае феррита меди CuFe_2O_4 условия термообработки также влияют на катионное распределение и кристаллическую структуру. При закалке с температуры около 760°C этот феррит имеет структуру шпинели со смешанным распределением катионов. Понижение температуры закалки ниже 760°C или медленное охлаждение от температуры спекания приводит к тетрагональной структуре, характерной для соединения Mn_2O_4 . Переход от кубической структуры к тетрагональной феррита меди происходит при $\sim 360^\circ\text{C}$.

Закалка феррита ZnFe_2O_4 , имеющего при медленном охлаждении структурную формулу $\text{Zn}^{2+}[\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}]$ и результирующий магнитный момент, равный нулю, приводит к появлению в нем магнитного момента, что обусловлено частичным замораживанием ионов Zn^{2+} в В-положениях при закалке от высоких температур, где распределение катионов носит статистический характер.

По мере увеличения температуры закалки, например для феррита магния, доля ионов магния в А-положениях возрастает, что приводит к увеличению параметра решетки и кислородного

параметра, так как переход ионов Mg^{2+} из В-положения в А-положение происходит в результате обмена с ионами Fe^{3+} , имеющими радиус меньший, чем у иона Mg^{2+} .

Ферриты со структурой граната (феррогранаты)

К ферритам со структурой граната относятся ферриты с кристаллической решеткой, изоморфной решетке природного минерала граната ортосиликата $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ (рис. 4).

Химическая формула феррогранатов $3\text{Me}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ или $\text{Me}_3\text{Fe}_5\text{O}_{13}$ (в общей формуле ферритов $m = 6$, $n = 5$, $k = 3$), где Me^{3+} — ион редкоземельного элемента: Y^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} , Sm^{3+} , Er^{3+} и др. Решетка таких ферритов представляет собой кубическую объемноцентрированную решетку, образованную ионами кислорода. Элементарная ячейка содержит восемь формульных единиц и может быть разделена на восемь октантов с ребром $a/2$, одинаковых по своему строению, но различным образом повернутых друг относительно друга. Параметр элементарной ячейки феррогранатов примерно равен $12,5 \text{ \AA}$.

В феррогранатах с плотной упаковкой ионов кислорода образуются три типа пустот-положений (рис. 5):

1) тетраэдрические d-положения, окруженные четырьмя ионами кислорода; 2) октаэдрические a-положения, окруженные шестью ионами кислорода; 3) додекаэдрические c-положения, окруженные восемью ионами кислорода.

Ионы Fe^{3+} обычно размещаются в a- и d-положениях, а ионы Me^{3+} в c-положениях. Всего в элементарной ячейке феррограната содержится 24 иона редкоземельных элементов в c-положениях и 40 ионов железа, из которых 24 иона занимают d-положения, а 16 ионов занимают a-положения.

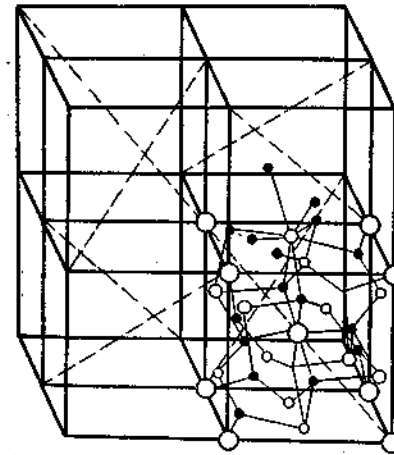


Рис. 4. Элементарная ячейка структуры граната

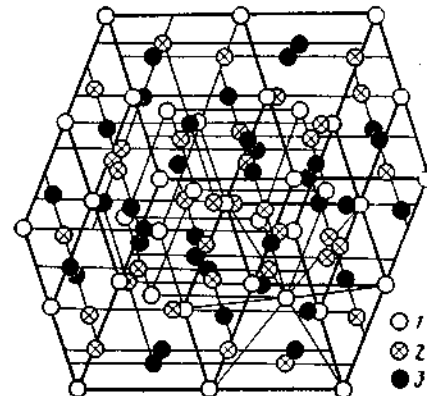
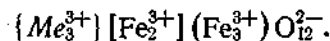


Рис. 5. Расположение металлических ионов в элементарной ячейке феррограната: 1 — 16 ионов Fe^{3+} в положениях a; 2 — 24 иона Fe^{3+} в положениях d; 3 — 24 иона Me^{3+} в положениях c

гипотеза представлена структурная формула феррогранатов с учетом распределения катионов по подрешеткам:



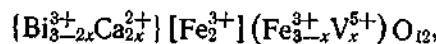
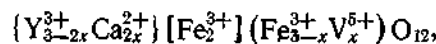
В фигурные скобки заключены ионы Me^{3+} , занимающие c -положения; в квадратные — ионы железа, занимающие a -положения; в круглые — ионы, занимающие d -положения.

Решетка граната образуется только в тех случаях, когда ионный радиус редкоземельного иона не превышает 1,14 Å. Поэтому, как правило, простые феррогранаты образуются при участии ионов Y^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Lu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tu^{3+} и Yb^{3+} .

Установлено также, что образование феррогранатов возможно в том случае, когда отношение ионных радиусов Me^{3+} и Fe^{3+} составляет около 1,7.

Следует отметить, что в ограниченных количествах в c -положения могут входить трехвалентные ионы La, Ce, Pr и Nd, которые вместе с другими редкоземельными элементами могут образовывать твердые растворы со структурой граната. Ионы Fe^{3+} в a - и d -положениях могут неограниченно замещаться ионами Ga^{3+} и Al^{3+} .

Широкое применение получили также соединения со структурой граната на основе твердых растворов, в которых трехвалентные ионы замещаются двух- и пятивалентными ионами некоторых металлов в соотношении 2 : 1, например:



где часть иттрия и железа замещена кальцием и ванадием соответственно.

Установлено, что катионное распределение в большой степени зависит от размеров катионов. Самые «крупные» катионы склонны занимать додекаэдрические (c), «средние» — октаэдрические (a), а «малые» — тетраэдрические (d) положения. Так, например, ионы Bi^{3+} (2,13 Å) или Ca^{2+} (0,99 Å) обладают большим предпочтением к додекаэдрическим положениям, чем ионы Si^{4+} (0,39 Å) или V^{5+} (0,59 Å).

Существует ограниченное количество катионов, которые стремятся занимать определенную подрешетку граната. К таким катионам можно отнести Cu^{2+} , Ag^{+} , K^{+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} (c -подрешетка); Sb^{5+} , Nb^{5+} , Te^{6+} , Mn^{3+} , Re^{4+} , Rh^{4+} (a -подрешетка); Si^{4+} , P^{5+} , V^{5+} , Fe^{4+} (d -подрешетка).

Некоторые катионы способны располагаться одновременно в двух положениях, а ионы Li^{+} , Co^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} — в трех подрешетках.

В вычислительной технике находят применение ортоферриты искаженной структурой минерала перовскита $CaTiO_3$ с общей формулой $Me_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ или $MeFeO_3$ (в общей формуле ферритов $n = 1$, $m = 2$, $k = 3$), где Me — Y, Gd, Er, Eu, Sm, Nd, Pr, La, Ce, Tb, Pr, Tu и др.

В реальных перовскитах совершенная кубическая симметрия оказывается искаженной вследствие смещения ионов из идеальных положений. Ортоферриты характеризуются орторомбической структурой с элементарной ячейкой из четырех единиц

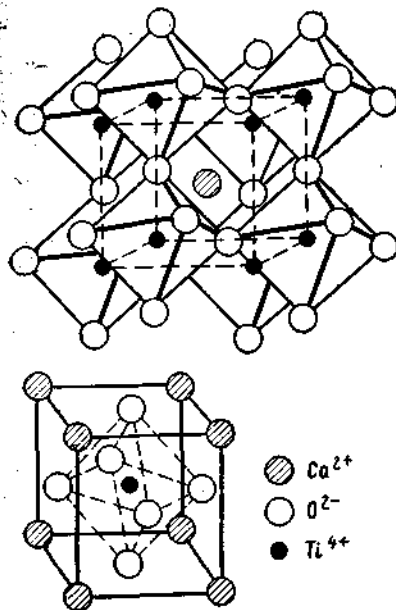


Рис. 6. Элементарная ячейка минерала перовскита $CaTiO_3$.

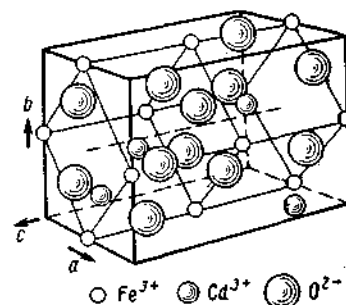


Рис. 7. Элементарная ячейка ортоферрита гадолиния.

$MeFeO_3$ в виде моноклинных ячеек типа перовскита (рис. 6 и 7). Относительно крупные ионы Ca^{2+} и O^{2-} образуют кубическую, почти плотную упаковку. В октаэдрических междоузлиях, образованных шестью ионами кислорода, находятся ионы Ti^{4+} . Октаэдры TiO_6 имеют общие вершины с ионами кислорода в них (см. рис. 6).

Ортоферриты образуются также на основе соединений, в которых ионные радиусы металлов находятся в определенном соотношении. Это соотношение выражается критерием α :

$$\alpha = \frac{r_{Me} + r_O}{\sqrt{2}(r_{Me} - r_O)},$$

где r_O — радиус иона кислорода, r_{Me} — радиус ионов железа и РЗЭ. Для идеальной кубической структуры величина α лежит в пределах 0,9—1,0. В табл. 181 приведены параметры решеток и моноклинных псевдоячеек для некоторых ортоферритов.

ТАБЛИЦА 3

Параметры кристаллических решеток
некоторых ортоферритов

| Ортоферрит | Параметры орторомбической ячейки, Å | | | Параметры моноклинных псевдоячеек | | |
|--------------------|--|-------|-------|--------------------------------------|-------|---------|
| | a | b | c | a = c, Å | b, Å | β, град |
| CdFeO ₃ | 5,346 | 5,616 | 7,668 | 3,877 | 3,834 | 92,8 |
| EuFeO ₃ | 5,371 | 5,611 | 7,686 | 3,884 | 3,843 | 92,5 |
| SmFeO ₃ | 5,349 | 5,592 | 7,711 | 3,885 | 3,856 | 92,0 |
| NdFeO ₃ | 5,441 | 5,573 | 7,753 | 3,895 | 3,877 | 91,4 |
| PrFeO ₃ | 5,495 | 5,578 | 7,810 | 3,912 | 3,905 | 90,8 |
| LaFeO ₃ | 5,556 | 5,565 | 7,862 | 3,932 | 3,931 | 90,2 |
| YFeO ₃ | 5,280 | 5,592 | 7,602 | 3,845 | 3,801 | 93,3 |

Ферриты с гексагональной структурой (гексаферриты)

Ферриты с гексагональной структурой широко применяются в качестве постоянных магнитов и активных элементов в некоторых резонансных устройствах СВЧ диапазона. Кроме того, разновидность этих ферритов, называемых ферроксианами, используется в некоторых специальных устройствах диапазона УКВ. К этой группе материалов с общей формулой $[(Ba + Me)^{k+}O_k^{2-}]_{m/2}(Fe_2O_3)_n$, где $k = 2, m$ в зависимости от состава изменяется от 1 до 10, n — от 6 до 14, а Me представляет собой катионы двухвалентных металлов Mn, Fe, Ni, Co, Zn и Mg, относятся гексаферриты бария, кальция, стронция и свинца со структурой, соответствующей структуре минерала магнетоплюмбита (рис. 8). Известны также гексаферриты на основе сочетания катионов различной валентности при условии сохранения средней валентности, равной двум. Так, возможно сочетание ионов Li^+ и Fe^{3+} и замещение ионов щелочноземельных металлов на La^{3+} . При этом равное количество ионов Fe^{3+} уменьшает свою валентность. Возможно также замещение ионов трехвалентного железа ионами Al^{3+} , Ga^{3+} или сочетанием ионов со средней валентностью 3.

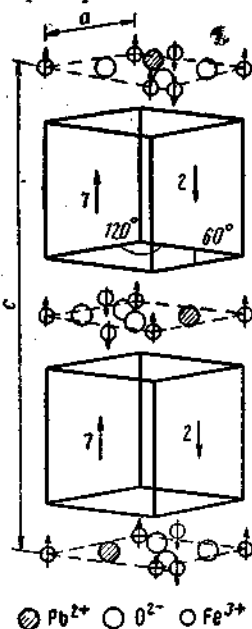
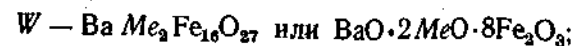
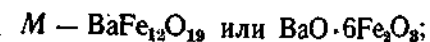


Рис. 8. Элементарная ячейка магнетоплюмбита; кубы — шпинельные блоки

Различают несколько основных типов гексагональных ферритов:



Кроме этих основных типов гексагональных ферритов, в системе $BaO-Fe_2O_3-MeO$ имеется феррит со структурой шпинели $Me_2Fe_4O_8^*$ (тип S). Феррит типа M иногда называют ферроксианом, а феррит типа Y — ферроксианом. Структура соединений W и Z является смешанной, так как их элементарная ячейка может быть построена из ячеек структур S, M, Y.

Рассмотрим структуру гексаферрита типа M — $BaFe_{12}O_{19}$, где в гексагональной плотной упаковке находятся 38 ионов кислорода, два из которых замещены ионами Ba^{2+} . В элементарную ячейку входят две молекулярные единицы в составе 64 ионов, из которых наряду с 38 ионами кислорода находятся 24 иона Fe^{3+} и два иона характеризующего металла Ba^{2+} .

Гексагональная ячейка такой структуры состоит из 10 слоев ионов O^{2-} . В ней могут быть выделены два «шпинельных блока», в которых расположение ионов соответствует расположению ионов в обращенных шпинелях с вертикальной ориентацией направления $[111]$ (рис. 9). Параметры решетки $a = 5,88 \text{ Å}$, $c = 23,2 \text{ Å}$.

Таким образом, структура гексаферрита может быть построена из шпинельных блоков, содержащих два слоя ионов кислорода (блоки S и R), связанные блоком R, в котором находится ион Ba^{2+} . Блок S представляет собой шпинельный блок, а R — гексагональный блок. На рис. 9 приведено пространственное изображение блоков R и S. Блок R содержит один ион Ba^{2+} . Блоки R^* и S^* получаются путем поворота блоков R и S на 180° вокруг оси c. Базисная плоскость, проходящая через ионы Ba^{2+} , является зеркальной плоскостью симметрии m. Как видно из рис. 9, слои с одинаковой структурой располагаются через 10 слоев (столько слоев должна содержать элементарная ячейка). Такую кристаллическую структуру можно обозначить в виде RSR^*S^* (табл. 4).

В структуре типа M ионы Fe^{3+} занимают положения трех видов: 1) тетраэдрические; 2) октаэдрические; 3) положения, образованные пятью ионами кислорода с центрами в вершинах тригональной бипирамиды. Такие междоузлия располагаются в слоях ионами бария. В блоке R два смежных междоузлия заняты ионами Fe^{3+} . В этой структуре октаэдрическое окружение ионов

* Шпинель $Me_2Fe_4O_8$ записана в виде двойной молекулы для удобства последующего описания гексагональных структур.

Fe^{3+} является энергетически наиболее выгодным. Таким образом, в элементарной ячейке $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ионы расположены следующим образом: 1) в октаэдрических положениях — 18 ионов; 2) в тетраэдрических положениях — 4 иона; 3) в положениях, образованных бипирамидами, — 2 иона.

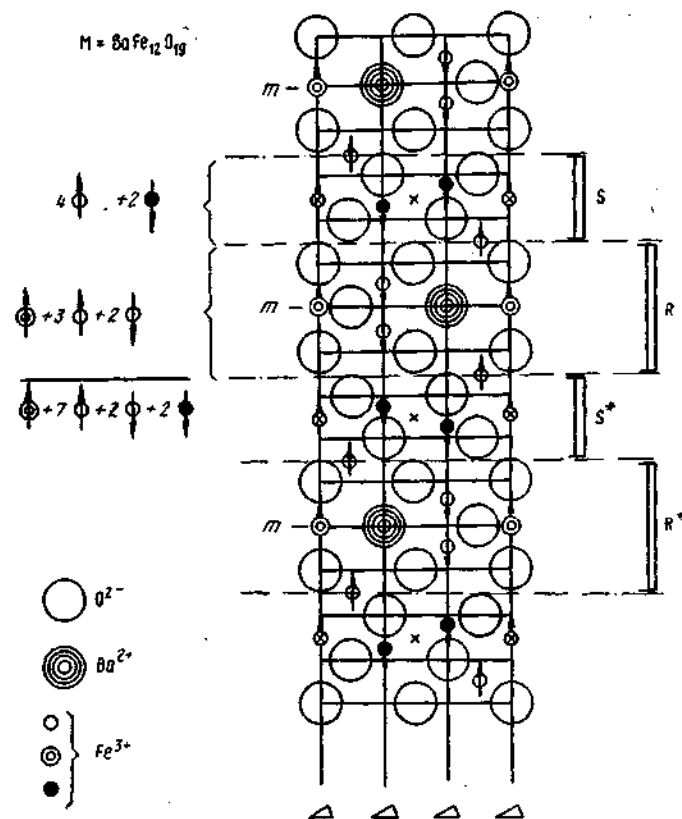


Рис. 9. Сечение структуры M с осью c , направленной вертикально. Стрелками показаны направления спинов. Вертикальные оси соответствуют осям симметрии третьего порядка. Крестиками отмечены положения центров симметрии. Через слои, содержащие ионы Ba^{2+} , проходят зеркальные плоскости, обозначенные буквой m . Эта структура состоит из блоков S , разделенных блоками R . Звездочки указывают на поворот данного блока вокруг оси c на 180° .

Осью легкого намагничивания феррита $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ является ось, параллельная оси c , а осью трудного намагничивания — ось, лежащая в плоскости, перпендикулярной оси c .

Несмотря на то, что соединения типа W и Z имеют гексагональную структуру, а соединения X и Y — ромбоэдрическую, эти структуры сходны со структурой магнетоплюмбита и отличаются от нее только размерами шпинельных блоков, их количеством в элементарной ячейке и расположением слоев с ионами бария.

ТАБЛИЦА 4

Структура и свойства некоторых ферритов с гексагональной структурой (молекулярная масса дана для случая $Me = \text{Fe}^{3+}$)

| Феррит | Тип | Строение элементарной ячейки | Число слоев в гексагональной элементарной ячейке | c , Å | Рентгеновская плотность, г/см ³ | Молекулярная масса, г |
|---|----------|------------------------------|--|---------|--|-----------------------|
| $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ | M | RSR^*S^* | 10 | 23,2 | 5,28 | 1112 |
| $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ | Y | $(TS)_2$ | 3·6 | 3·14,5 | 5,39 | 1408 |
| $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ | $W (MS)$ | $RS_2R^*S_2^*$ | 14 | 32,8 | 5,31 | 1575 |
| $\text{Me}_2\text{Fe}_4\text{O}_8$ | S | S | — | — | 5,24 | 232 |
| $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_8\text{O}_{18}$ | M_2S | $(RSR^*S_2^*)_3$ | 3·12 | 3·28,0 | 5,29 | 2636 |
| $\text{Ba}_5\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ | $Z (MY)$ | $RSTSR^*S^*T^*S^*$ | 22 | 52,3 | 5,33 | 2520 |
| $\text{Ba}_4\text{Me}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{60}$ | M_2Y | $RSRS^*T^*S^*$ | 16 | 38,1 | 5,31 | 3622 |

Соединения со структурой каменной соли

В последнее время началось исследование магнитных свойств некоторых окислов и халькогенидов редкоземельных элементов с кристаллической структурой каменной соли. Среди них привлекают внимание ферромагнетики EuO и EuS , которые при низких температурах характеризуются высокими значениями намагниченности насыщения ($\sim 15\,000$ Гс) и малыми полями анизотропии. Показана возможность увеличения температуры Кюри этих соединений, что делает их перспективными для применения в технике.

В меньшей степени, по-видимому, в техническом отношении перспективны тригональные и тетрагональные кристаллы окислов некоторых переходных металлов и метамгнетики, характеризующиеся слабым ферромагнетизмом.

Большинство феррошпинелей содержит в качестве аниона кислород. Однако известны соединения со структурой шпинели на основе фтора, хлора, серы, селена и теллура, а также группы CN . Количество катионов с различной валентностью, входящих в состав шпинели, также достаточно велико и их следует учитывать при оценке структуры и свойств сложных ферритовых систем, которые характеризуются соотношением валентности катионов 2—3; 1—3; 2—4; 1—3—4; 1—2—5 и др.

3. ЭНЕРГИЯ СТАБИЛИЗАЦИИ И ПРЕДПОЧТЕНИЯ ИОНОВ В ФЕРРИТАХ

Основы теории валентных связей

Некоторые катионы обладают явно выраженным предпочтением к определенной координации в ионных кристаллах. Это предпочтение при прочих равных условиях может быть оценено

разностью значений энергии стабилизации иона в различных положениях. В структуре ферритов-шпинелей предпочтение к определенной координации существенным образом влияет на катионное распределение. Наряду с влиянием ионных радиусов предпочтение ионов к определенным положениям обусловлено двумя факторами:

1) образованием частично ковалентной связи с гибридными орбиталями;

2) стабилизацией в кристаллическом поле.

Оценку энергии предпочтения можно дать на основе теории поля лигандов, т. е. применяя приближение молекулярных орбиталей, при котором рассматривается совместное влияние частично ковалентной связи и стабилизации в кристаллическом поле.

Теория валентных связей исходит из предположения, что химическая связь в основном определяется двухэлектронной связью. В комплексных соединениях эта связь осуществляется электронами, расположенными на различных энергетических уровнях иона—комплексобразователя. Поэтому даже с одинаковыми лигандами (молекулами или ионами, непосредственно связанными с центральным атомом — комплексобразователем) прочность химических связей различна. Так, например, связь, образованная s -электронами, плотность которых имеет сферическую симметрию, отличается по прочности от связи, образованной p -электронами. В то же время результаты экспериментов показывают, что одинаковые лиганды могут образовывать с комплексобразователем близкие по прочности и структуре связи.

Для объяснения этого явления теория валентных связей использует понятие гибридизации связей, согласно которому орбитали комплексобразователя, участвующие в образовании двухэлектронных связей, могут в определенной степени изменяться. Действительно, до комплексообразования распределение электронной плотности определяется одним атомным ядром. После образования комплекса орбитали, осуществляющие химическую связь, принадлежат системе с несколькими атомными ядрами. Это приводит к гибридизации орбиталей.

Установлено, что наиболее прочные связи образуют катионы, использующие для химической связи d -орбитали (табл. 5). Ионы с заполненной $3d$ -электронной оболочкой в ряде случаев образуют ковалентные связи путем sp^3 -гибридизации. Примером может служить ион Zn^{2+} с четырехкратной координацией в ZnO и $ZnFe_2O_4$. Вследствие d^3sp^3 -гибридизации ионы Mg^{2+} , Co^{3+} и Ni^{2+} предпочитают шестикратную координацию. Ионы Ga^{3+} и Ge^{4+} так же, как и ионы Zn^{2+} , обнаруживают предпочтение к тетраэдрическому окружению.

Поскольку теория валентных связей удовлетворительно описывает ковалентные комплексы, она в ряде случаев позволяет оценивать значение соответствующих координационных чисел. В то же время ограничением применения этой теории является более слож-

ТАБЛИЦА 5

Виды гибридизации связей

| Электронные орбитали комплексообразователя, принимающие участие в гибридизации | Относительная прочность гибридной связи (прочность связи s -электрона равна единице) | Пространственная конфигурация гибридных связей |
|--|--|--|
| sp | 1,93 | На прямой |
| sp^2 | 1,99 | К вершинам равностороннего треугольника |
| sp^3 | 2,00 | К вершинам тетраэдра |
| dsp^2 | 2,69 | К вершинам квадрата |
| d^3s | 2,95 | К вершинам тетраэдра |
| d^2sp^3 | 2,92 | К вершинам октаэдра |

ный характер связи в комплексных соединениях по сравнению с двухэлектронной связью. Теории кристаллического поля и молекулярных орбиталей позволяют точнее выявить предпочтение некоторых ионов к определенным положениям в кристаллической структуре.

Теория кристаллического поля. Эффект Яна—Теллера в октаэдрических положениях

Теория кристаллического поля основывается на предположении, что связи между комплексобразователем и лигандами являются ионными или ионнодипольными. При этом лиганды рассматриваются как источники электростатического поля. Используя одноэлектронную модель связи, определили значения энергии предпочтения некоторых ионов переходных металлов к определенному окружению в предположении, что химическая связь между комплексобразователем и лигандами носит чисто ионный характер (табл. 6). Показано, что предпочтение обусловлено влиянием

ТАБЛИЦА 6

Энергия предпочтения к октаэдрической координации для некоторых металлических ионов

| Ион | Электронная конфигурация | Энергия стабилизации, ккал/моль | | Энергия предпочтения к октаэдрическим положениям, ккал/моль |
|-----------|--------------------------|---------------------------------|---------------------------|---|
| | | октаэдрические положения | тетраэдрические положения | |
| Cr^{3+} | $3d^3$ | 53,7 | 16,0 | 37,7 |
| Mn^{3+} | $3d^4$ | 32,4 | 9,6 | 22,8 |
| Mn^{2+} | $3d^5$ | 0 | 0 | 0 |
| Fe^{3+} | $3d^5$ | 0 | 0 | 0 |
| Fe^{2+} | $3d^6$ | 11,9 | 7,9 | 4,0 |
| Ni^{3+} | $3d^7$ | 29,2 | 8,6 | 20,6 |
| Cu^{2+} | $3d^9$ | 21,6 | 6,4 | 15,2 |
| Zn^{2+} | $3d^{10}$ | 0 | 0 | 0 |

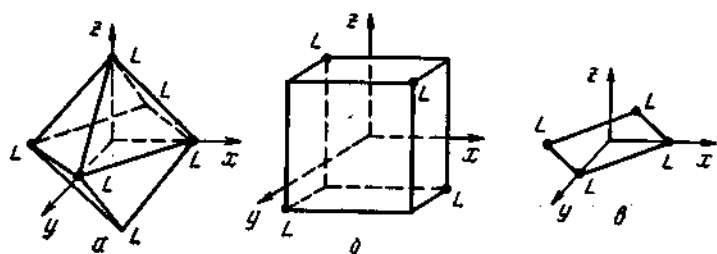


Рис. 10. Расположение лигандов L по отношению к осям координат в октаэдрических (а), тетраэдрических (б) и квадратных (в) комплексах

кристаллического поля, определяемого анионами, окружающими катион.

Энергетические уровни катионов, находящихся в электростатическом поле анионов, расщепляются на подуровни, расположение которых зависит от окружения этих катионов.

О характере расщепления энергетических уровней можно судить, если учесть расположение лигандов в комплексных соединениях с тетраэдрической, октаэдрической и квадратной симметрией (рис. 10) и распределение d -электронной плотности по отношению к осям координат.

Как видно из рис. 11, в октаэдрических комплексах орбитали d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ (t_g -орбитали) вытянуты вдоль осей и поэтому подвержены сильному влиянию электростатического поля лигандов. Орбитали d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} (t_{2g} -орбитали) подобному влиянию подвержены меньше. Поэтому при наличии вакантных мест электроны будут предпочтительно располагаться на t_{2g} -орбиталях. В случае тетраэдрической структуры комплексных соединений t_{2g} -орбитали будут в большей мере подвержены влиянию поля лигандов, чем t_g -орбитали.

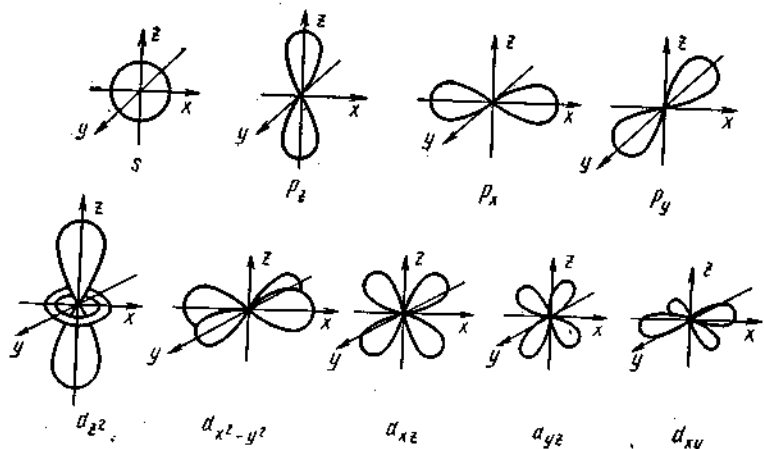


Рис. 11. Пространственные распределения плотности s -, p - и d -электронов

Количественной мерой расщепления d -уровней в октаэдрических и тетраэдрических комплексах служит разность энергии t_g - и t_{2g} -электронов, обозначаемая Δ . Эта величина может быть вычислена и получена экспериментально из данных по оптическим и рентгеновским спектрам поглощения комплексных соединений и теплот их образования.

Расчеты на основе простой электростатической модели показали, что расщепление в тетраэдре (Δ_T) и октаэдре (Δ_o) связано соотношением $\Delta_T = 4/9 \Delta_o$.

Согласно правилу Гунда, в начале заполнения p -, d - и f -оболочек свободного иона или атома спины электронов направлены параллельно и только после частичного заполнения этих оболочек образуются пары электронов с противоположно направленными спинами. Распределение d -электронов в свободном атоме или ионе будет определяться их взаимодействием между собой. В случае, если комплексообразователь находится в относительно слабом поле лигандов, распределение d -электронов практически не изменится. При этом величина Δ остается небольшой и определяется в основном межэлектронным обменным взаимодействием.

Таким образом, в высокоспиновых или спин-свободных комплексных соединениях при комплексообразовании суммарный спин не изменяется. В то же время, если поле лигандов велико, оно может внести существенные изменения в распределение d -электронов комплексообразователя.

Сильное поле лигандов может конкурировать с влиянием обменного взаимодействия. Это может привести к спариванию спинов. Для упомянутого случая «сильного поля» или низкоспиновых или спин-спаренных комплексных соединений правило Гунда применимо только к t_g и t_{2g} -подуровням.

Как видно из табл. 7, величина поля лигандов существенно влияет на величину полного спина ионов переходных металлов — комплексообразователей для конфигураций $3d^4$, $3d^5$, $3d^6$ и $3d^7$.

В соответствии с правилом «сохранения центра тяжести» при расщеплении энергетических уровней под влиянием кристаллического поля лигандов сумма произведений энергии подуровней на кратность их вырождения равна произведению энергии уровня до расщепления на кратность его вырождения. Так, в октаэдрическом комплексе $2E_{t_g} + 3E_{t_{2g}} = 5E_d$, где E — энергия подуровней.

Так как $E_{t_g} - E_{t_{2g}} = \Delta$, то изменения энергии t_g - и t_{2g} -электронов при расщеплении d -уровня будут соответственно равны: $E_{t_g} - E_d = 3/5\Delta$; $E_{t_{2g}} - E_d = -2/5\Delta$.

Следует подчеркнуть, что в результате расщепления d -уровня при комплексообразовании имеет место выигрыш в энергии. В табл. 8 приведены электронные конфигурации ионов первого переходного ряда в основных состояниях, которые описываются конфигурацией $t_p t_g$. Разность энергий стабилизации иона в октаэдрическом комплексе

эдрических и тетраэдрических положениях представляет собой энергию предпочтения иона к октаэдрическому положению, а именно:

$$E_{\text{предп}} = E_{\text{окт}}^{\text{ст}} - E_{\text{тет}}^{\text{ст}}$$

Ионы с конфигурациями d^6 и d^{10} не обнаруживают предпочтения к какому-либо окружению. Ионы с конфигурациями d^3 , d^8 и d^9 имеют предпочтение к октаэдрическим положениям. В случае конфигураций d^4 и d^9 стабилизация в октаэдрических положениях, вероятно, обуславливается эффектом Яна—Теллера.

Эффект, или искажение Яна—Теллера отражает различие связей одинаковых лигандов с комплексообразователем в комплексных соединениях и характеризует условия устойчивости симметричных конфигураций молекул. При этом лиганды распола-

ТАБЛИЦА 7

Конфигурации d -электронов комплексообразователя в октаэдрических комплексных соединениях в слабом и сильном полях лигандов

| Число d -электронов | Слабое поле | | Сильное поле | |
|-----------------------|---|-------------|---|-------------|
| | электронная конфигурация комплексообразователя в комплексном соединении | полный спин | электронная конфигурация комплексообразователя в комплексном соединении | полный спин |
| 1 | | $1/2$ | | $1/2$ |
| 2 | | 1 | | 1 |
| 3 | | $3/2$ | | $3/2$ |
| 4 | | 2 | | 1 |
| 5 | | $5/2$ | | $1/2$ |
| 6 | | 2 | | 0 |
| 7 | | $3/2$ | | $1/2$ |
| 8 | | 1 | | 1 |
| 9 | | $1/2$ | | $1/2$ |
| 10 | | 0 | | 0 |

ТАБЛИЦА 8

Стабилизация в кристаллическом поле и энергия предпочтения к октаэдрическому окружению $3d$ -переходных металлов

| Число $3d$ -электронов | Ионы | Октаэдрические положения | | Тетраэдрические положения | | Энергия предпочтения к октаэдрическому окружению, ккал/моль |
|------------------------|---|--------------------------|-------------------------|---------------------------|-------------------------|---|
| | | электронная конфигурация | стабилизация в Δ | электронная конфигурация | стабилизация в Δ | |
| 0 | $\text{Ca}^{2+}, \text{Sc}^{3+}, \text{Ti}^{4+}, \text{V}^{5+}$ | $(t_{2g})^0 (e_g)^0$ | 0 | $(e)^0 (t_2)^0$ | 0 | 0 |
| 1 | Ti^{3+} | $(t_{2g})^1 (e_g)^0$ | $2/5$ | $(e)^1 (t_2)^0$ | $3/5$ | 6,9 |
| 2 | V^{4+} | $(t_{2g})^2 (e_g)^0$ | $4/5$ | $(e)^2 (t_2)^0$ | $4/5$ | 12,8 |
| 3 | Cr^{3+} | $(t_{2g})^3 (e_g)^0$ | $6/5$ | $(e)^2 (t_2)^1$ | $4/5$ | 37,7 |
| | Mn^{4+} | $(t_{2g})^3 (e_g)^0$ | $6/5$ | $(e)^2 (t_2)^1$ | $4/5$ | — |
| 4 | Mn^{3+} | $(t_{2g})^3 (e_g)^1$ | $3/5$ | $(e)^2 (t_2)^2$ | $2/5$ | 22,8 |
| 5 | Mn^{2+} | $(t_{2g})^3 (e_g)^2$ | 0 | $(e)^2 (t_2)^3$ | 0 | 0 |
| | Fe^{3+} | $(t_{2g})^3 (e_g)^2$ | 0 | $(e)^2 (t_2)^3$ | 0 | 0 |
| 6 | Fe^{2+} | $(t_{2g})^4 (e_g)^2$ | $2/5$ | $(e)^3 (t_2)^3$ | $3/5$ | 4,0 |
| | Co^{3+} | $(t_{2g})^4 (e_g)^2$ | $3/5$ | $(e)^3 (t_2)^3$ | $3/5$ | — |
| 7 | Co^{2+} | $(t_{2g})^4 (e_g)^3$ | $4/5$ | $(e)^4 (t_2)^3$ | $4/5$ | 7,4 |
| 8 | Ni^{2+} | $(t_{2g})^6 (e_g)^2$ | $6/5$ | $(e)^4 (t_2)^4$ | $4/5$ | 20,6 |
| 9 | Cu^{2+} | $(t_{2g})^6 (e_g)^3$ | $3/5$ | $(e)^4 (t_2)^5$ | $2/5$ | 15,2 |
| 10 | $\text{Zn}^{2+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Ge}^{4+}$ | $(t_{2g})^6 (e_g)^4$ | 0 | $(e)^4 (t_2)^6$ | 0 | 0 |

гаются на разных расстояниях от иона-комплексообразователя, а вырожденные электронные состояния являются неустойчивыми и учету подлежит только орбитальное вырождение, поскольку влияние спина ничтожно мало. В октаэдрических комплексах эффект Яна—Теллера выражается в виде внутренней асимметрии лигандов и учитывается при приложении теории кристаллического поля к оценке строения комплексообразователя.

Следует отметить, что теория кристаллического поля только качественно объясняет строение комплексных соединений и ее выводы не всегда согласуются с результатами спектроскопических измерений. Это, по-видимому, объясняется отсутствием учета влияния степени ковалентности связи на расщепление уровней.

Теория молекулярных орбиталей

При образовании химических связей орбитали электронов атомов соединения определенным образом изменяются. Для внутренних электронов эти изменения незначительны. Внешние электроны, участвующие в образовании химической связи, не могут описываться орбиталями, соответствующими свободным атомам. При оценке состояния внешних электронов необходимо учитывать влияние всех атомов соединения и связанную с этим делока-

лизацию внешних электронов в молекуле. Эти состояния электронов описываются молекулярными орбиталями. При характеристике молекулярных орбиталей необходимо учитывать не только тип молекулярных орбиталей в данном соединении, но и распределение электронной плотности по орбиталям, а также величину энергии электронов на этих орбиталях.

Для расчета молекулярных орбиталей чаще всего применяют метод линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО), основанный на допущении того, что молекулярные орбитали представляют собой линейную комбинацию атомных орбиталей. В методе ЛКАО предполагается, что волновая функция электрона, расположенного на данной молекулярной орбитали вблизи атомных ядер, эквивалентна волновым функциям свободных атомов.

Применение метода ЛКАО к комплексным соединениям дает для волновых функций Φ молекулярных орбиталей лигандов следующее выражение:

$$\Phi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \dots + c_i\psi_i + \dots + c_n\psi_n,$$

где n — координационное число; ψ_i — волновая функция i -того лиганда, входящего в состав рассматриваемого соединения; c_i — коэффициенты, определяющие долю (или «вес») участия i -того лиганда в «формировании» молекулярной орбитали.

Волновая функция молекулярных орбиталей комплексного соединения в целом имеет вид:

$$\psi = a\psi_k + b\Phi,$$

где ψ_k — волновые функции атомных орбиталей комплексообразователя; a и b — коэффициенты, определяющие «веса» волновых функций лигандов и комплексообразователя.

Необходимо иметь в виду, что в формировании Φ -функций принимают участие только волновые функции на основе σ -связей с комплексообразователем. В октаэдрических комплексах такими являются S , P_x , P_y , P_z , d_z^2 и $d_{x^2-y^2}$ волновые функции. Если лиганды образуют π -связи (в октаэдрическом комплексе это P_x , P_y , P_z , d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} волновые функции), то молекулярная орбиталь комплекса описывается другой волновой функцией.

При образовании комплексного соединения возникают молекулярные орбитали двух типов. Их волновые функции имеют вид:

$$\psi = a\psi_k + b\Phi$$

и

$$\psi^* = a^*\psi_k - b^*\Phi.$$

Функция ψ носит название «связывающей» орбитали и характеризует более устойчивое состояние орбитали и прочность комплексного соединения. Функция ψ^* соответствует случаю «разрыхляющей» орбитали.

На рис. 12 приведена схема образования молекулярных орбиталей по методу ЛКАО.

Молекулярная орбиталь (МО), образуемая при сложении двух атомных s -орбит, располагается между двумя ядрами. Этой связывающей МО соответствует более низкое энергетическое состояние по сравнению с каждой из двух исходных атомных орбит. Молекулярная орбита, получающаяся путем вычитания перекрывающихся частей АО, не проходит через пространство между яд-

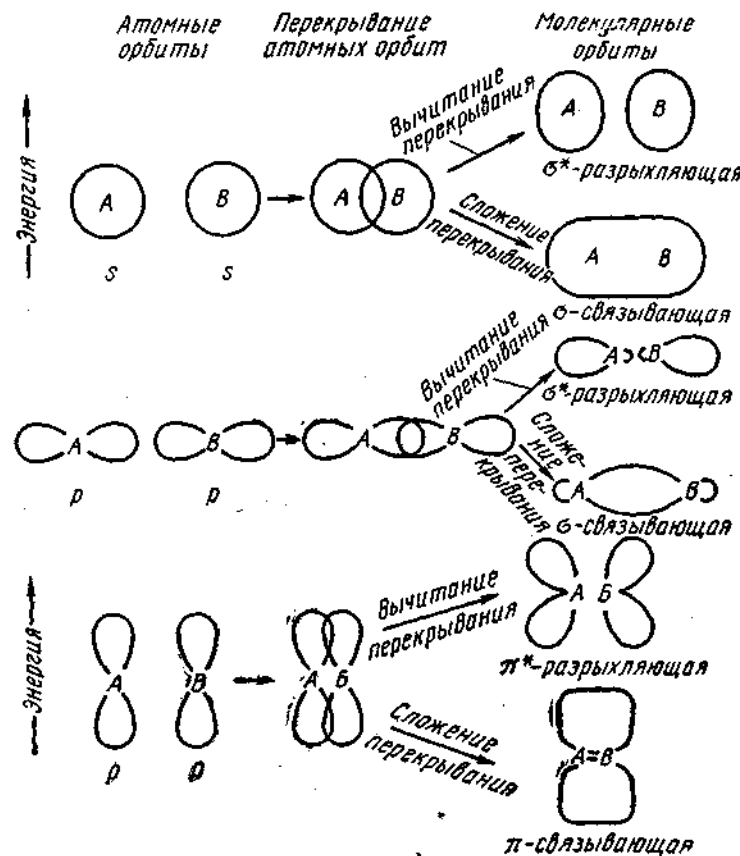


Рис. 12. Образование молекулярных орбит по методу ЛКАО

рами. Она имеет более высокую энергию, чем любая из исходных АО. Это разрыхляющая МО. При этом электрон разрыхляющей МО взаимодействует лишь с одним ядром.

Как следует из рис. 12, комбинация s -орбит приводит к молекулярной σ -орбите, а сочетания p -орбит могут быть представлены σ - или π -орбитами.

С учетом этой схемы можно рассмотреть склонность ионов переходных металлов к определенным положениям в кристаллической решетке.

ТАБЛИЦА 9

Стабилизация катионов в октаэдрических и тетраэдрических положениях, рассчитанная на основе теории молекулярных орбиталей

| Число 3d-электронов | Стабилизация | | Предпочтение к октаэдрическому положению * |
|---------------------|---------------------------------|---------------------------------|--|
| | в октаэдрическом положении | в тетраэдрическом положении | |
| 0 | $\Delta_o(0)$ | $\Delta_t(0)$ | $\delta(0)$ |
| 1 | $\Delta_o(1)$ | $\Delta_t(1)$ | $\delta(1)$ |
| 2 | $\Delta_o(2)$ | $\Delta_t(2)$ | $\delta(2)$ |
| 3 | $\Delta_o(3)$ | $\Delta_t(3) - \Delta'_t(3)$ | $\delta(3) + 0,5\Delta'_o(3)$ |
| 4 | $\Delta_o(4) - \Delta'_o(4)$ | $\Delta_t(4) - 2\Delta'_t(4)$ | $\delta(4)$ |
| 5 | $\Delta_o(5) - 2\Delta'_o(5)$ | $\Delta_t(5) - 3\Delta'_t(5)$ | $\delta(5) - 0,5\Delta'_o(5)$ |
| 6 | $\Delta_o(6) - 2\Delta'_o(6)$ | $\Delta_t(6) - 3\Delta'_t(6)$ | $\delta(6) - 0,5\Delta'_o(6)$ |
| 7 | $\Delta_o(7) - 2\Delta'_o(7)$ | $\Delta_t(7) - 3\Delta'_t(7)$ | $\delta(7) - 0,5\Delta'_o(7)$ |
| 8 | $\Delta_o(8) - 2\Delta'_o(8)$ | $\Delta_t(8) - 4\Delta'_t(8)$ | $\delta(8)$ |
| 9 | $\Delta_o(9) - 3\Delta'_o(9)$ | $\Delta_t(9) - 5\Delta'_t(9)$ | $\delta(9) - 0,5\Delta'_o(9)$ |
| 10 | $\Delta_o(10) - 4\Delta'_o(10)$ | $\Delta_t(10) - 6\Delta'_t(10)$ | $\delta(10) - \Delta'_o(10)$ |

* $\Delta'_o(n) = 2\Delta'_t(n)$.

Величина расщепления Δ в кристаллическом поле определяется разницей энергии разрыхляющих t_{2g}^* - и e_g^* -молекулярных орбиталей. Величина $\Delta = E(t_{2g}^*) - E(e_g^*)$ в октаэдрических комплексах всегда положительна и зависит от прочности и типа связи.

Рассмотрение иона переходного металла, находящегося в тетраэдрическом комплексе, показывает, что для этого случая структура σ -связи приближается к валентной d^3sp^3 гибридизированной связи.

Таким образом, стабилизация ионов переходных металлов в октаэдрических и тетраэдрических положениях непосредственно связана с электронной конфигурацией связывающих орбиталей. При увеличении числа d -электронов центрального катиона дестабилизация усиливается вследствие заполнения разрыхляющих молекулярных орбиталей.

Необходимо отметить, что величина Δ зависит от ряда факторов, основными из которых являются следующие: величина потенциала ионизации катиона, величина энергии сродства анионов к электрону, разница в зарядах катионов и анионов, наличие ионов соседей во второй координационной сфере.

Величину предпочтения к октаэдрическому положению можно определить по формуле (табл. 9):

$$|\delta|(n) = \Delta_o(n) - \Delta_t(n),$$

где $\Delta_o(n)$ — величина расщепления уровней комплекса, состоящего из иона переходного металла и шести окружающих анионов, образующих правильный октаэдр; $\Delta_t(n)$ — величина расщепления уровней комплекса, состоящего из иона переходного металла и четырех окружающих анионов, образующих правильный тетраэдр; n — число d -электронов катиона.

Установлено, что в пределах одной и той же группы переходных металлов величины расщепления $\Delta_o(n)$ и $\Delta_t(n)$ повышаются с увеличением n . При оценке полных их значений необходимо учитывать энергию дестабилизации разрыхляющих орбиталей электронов.

Термодинамический метод расчета энергии стабилизации ионов 3d-переходных металлов

Как указывалось выше, количественной характеристикой устойчивости катионов в определенных положениях кристаллической решетки служит энергия стабилизации. При этом наиболее вероятным является положение катиона, при котором его энергия минимальна, а разность между энергиями стабилизации одного и того же иона в конкурирующих положениях максимальна.

Приведем в качестве примера расчет энергии стабилизации некоторых ионов переходных металлов (Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mn^{4+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} и Cu^{2+}) для некоторых ферритов-шпинелей (табл. 10) по формулам, предложенным Менем (табл. 11).

Для вычисления энергии стабилизации используются следующие параметры: a — период решетки; δ — отклонение кислородного параметра реальной структуры от значения для идеальной структуры 0,375 ($\delta = u - 0,375$); \bar{g} — средний заряд в B -положениях; $\langle r^2 \rangle / r_B^2$ и $\langle r^4 \rangle / r_B^4$ — усредненные значения второй и четвертой степени радиуса примесного иона (r_B — радиус первой боровской орбиты). Средняя валентность железа и хрома в B -положении принимается равной трем, а никеля и меди — двум. Прочие необходимые для расчета данные приведены в табл. 12 и 13.

При расчете энергии стабилизации ионов Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mn^{4+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и Cr^{3+} использовались значения $\langle r^2 \rangle / r_B^2$ и $\langle r^4 \rangle / r_B^4$, вычисленные для ионов в свободном состоянии. В качестве сравнения для ионов Fe^{2+} и Mn^{2+} , Ni^{2+} и Cr^{3+} параллельно приведен такой же расчет со значениями $\langle r^2 \rangle / r_B^2$ и $\langle r^4 \rangle / r_B^4$, полученными из экспериментальных данных по оптическим спектрам простых окислов и гидратов, содержащих упомянутые ионы.

Следует отметить, что вследствие принятых допущений полученные значения энергии стабилизации только качественно харак-

ТАБЛИЦА 10

Химический состав, валентное состояние катионов и их распределение в некоторых феррошпинелях

| Номер состава | Химическая формула | Структурная формула с учетом валентного состояния катионов и их распределения |
|---------------|---|--|
| I | $Mg_{0.406}Mn_{0.633}Zn_{0.372}Fe_{1.889}O_{4.001}$ | $Mg_{0.406}^{2+}Mn_{0.633}^{2+}Zn_{0.372}^{2+}Fe_{1.889}^{3+} [Mg_{0.406}^{2+} (1-\eta) \times$ $\times Mn_{0.633}^{2+} (3+\frac{1}{2} \cdot 4+\frac{1}{2}) Fe_{1.889}^{3+} (2+\frac{1}{2})$ $\times Ni_{0.633}^{2+} (1-\eta) Fe_{0.961}^{3+} + 0.406\eta + 0.633\epsilon] O_4^{2-}$ |
| II | $Mg_{0.812}Mn_{0.298}Ni_{0.063}Fe_{1.857}O_{3.998}$ | $Mg_{0.812}^{2+}Mn_{0.298}^{2+}Fe_{1.857}^{3+} [Mg_{0.812}^{2+} (1-\eta) Mn_{0.298}^{2+} (3+\frac{1}{2} \cdot 4+\frac{1}{2}) \times$ $\times Ni_{0.063}^{2+} Fe_{0.857}^{3+} + 0.812\eta + 0.298\epsilon] O_4^{2-}$ |
| III | $Mg_{1.093}Mn_{0.123}Fe_{1.724}O_{3.954}$ | $Mg_{1.093}^{2+}Mn_{0.123}^{2+}Fe_{1.724}^{3+} [Mg_{1.093}^{2+} (1-\eta) Mn_{0.123}^{2+} (3+\frac{1}{2} \cdot 4+\frac{1}{2}) \times$ $\times Fe_{0.784}^{3+} (2+\frac{1}{2})] O_4^{2-}$ |
| IV | $Mg_{0.677}Mn_{0.236}Cu_{0.374}Ni_{0.057}Fe_{1.856}O_{3.947}$ | $Mg_{0.677}^{2+}Mn_{0.236}^{2+}Cu_{0.374}^{2+}Fe_{1.856}^{3+} [Mg_{0.677}^{2+} (1-\eta) Mn_{0.236}^{2+} (3+\frac{1}{2} \cdot 4+\frac{1}{2}) Cu_{0.374}^{2+} (1-\epsilon) Ni_{0.057}^{2+} \times$ $\times Fe_{0.686}^{3+} (2+\frac{1}{2})] O_4^{2-}$ |
| V | $Mg_{0.79}Cu_{0.204}Cr_{0.448}Fe_{1.558}O_4$ | $Mg_{0.79}^{2+}Cu_{0.204}^{2+}Fe_{1.558}^{3+} [Mg_{0.79}^{2+} (1-\eta) Cu_{0.204}^{2+} (1-\epsilon) \times$ $\times Cr_{0.448}^{3+} Fe_{0.558}^{3+} + 0.79\eta + 0.204\epsilon] O_4^{2-}$ |

Примечание. Обозначения η , ϵ и ϵ характеризуют соответственно содержание ионов Mg^{2+} , Mn^{2+} и Ca^{2+} в тетраэдрических положениях.

ТАБЛИЦА 11

Формулы к расчету энергии стабилизации $E_T^{ст}$ и $E_O^{ст}$ катионов в тетраэдрических и октаэдрических положениях

| Электронная конфигурация | Ион | $E_T^{ст}$ | $E_O^{ст}$ |
|--------------------------|-----------|---|---|
| d^6 | Fe^{3+} | $6(Dq)_T$ | $\frac{5}{2} [3(b_2 - b_4) +$ $+ \sqrt{(5b_4 - 9b_2)^2 + 140b_3^2}]$ |
| d^3 | Cr^{3+} | $\frac{1}{2} [\Delta p + 6(Dq)_T -$ $- \sqrt{[\Delta p - 6(Dq)_T]^2 + \dots}]$ | $\frac{1}{2} [3b_2 + 45b_4 -$ $- 3\sqrt{(9b_2 - 5b_4)^2 + 1400b_3^2}]$ |
| d^8 | Mn^{4+} | $\frac{1}{2} [\Delta p + 6(Dq)_T -$ $- \sqrt{[\Delta p - 6(Dq)_T]^2 + \dots}]$ | $- 3\sqrt{(9b_2 - 5b_4)^2 + 1400b_3^2}]$ |
| d^6 | Ni^{2+} | $\frac{1}{2} [\Delta p + 6(Dq)_T -$ $- \sqrt{[\Delta p - 6(Dq)_T]^2 + \dots}]$ | $- 3\sqrt{(9b_2 - 5b_4)^2 + 1400b_3^2}]$ |
| d^4 | Mn^{3+} | $4(Dq)_T$ | $-\frac{5}{2} [3(b_2 + b_4) -$ $- \sqrt{(5b_4 - 9b_2)^2 + 140b_3^2}]$ |
| d^9 | Cu^{2+} | $4(Dq)_T$ | $-\frac{5}{2} [3(b_2 + b_4) -$ $- \sqrt{(5b_4 - 9b_2)^2 + 140b_3^2}]$ |

$$(Dq)_T = \frac{4\sqrt{3}}{729} \times$$

$$\times (1 - 406) \times$$

$$\times \left(\frac{8r_B}{a}\right)^5 \times$$

$$\times \frac{\langle r^4 \rangle}{r_B^4} \frac{e^2}{r_B}$$

$$b_2 = \frac{1}{70} \left(86 - \frac{3\sqrt{2}}{16} \hat{g} \right) \left(\frac{8r_B}{a} \right)^3 \frac{\langle r^2 \rangle}{r_B^2} \frac{e^2}{r_B}$$

$$b_3 = -\frac{2\sqrt{35}}{630} \left[\frac{\sqrt{2}}{16} + \sqrt{26} + \frac{\hat{g}}{16^2} \right] \times$$

$$\times \left(\frac{8r_B}{a} \right)^5 \frac{\langle r^4 \rangle}{r_B^4} \frac{e^2}{r_B}$$

$$b_4 = \frac{1}{5040} \left[-7 - 2356 + \frac{13\sqrt{2}}{64} \hat{g} \right] \left(\frac{8r_B}{a} \right)^5 \frac{\langle r^4 \rangle}{r_B^4} \frac{e^2}{r_B}$$

* Dq — величина расщепления орбит d -электронов в электростатическом поле октаэдров.

характеризуют склонность катионов к определенным положениям в кристаллической решетке феррошпинелей.

Из полученных значений энергии предпочтения к октаэдрической координации для рассматриваемых ионов (табл. 14) видно, что Mn^{2+} , Mn^{4+} и Fe^{3+} в рассматриваемых ферритах стремятся занимать В-положения, вытесняя ионы Fe^{3+} в А-положения. Это также относится к иону Cr^{3+} в медно-хромовом феррите магния (состав V).

ТАБЛИЦА 12

Некоторые исходные параметры, необходимые для расчета энергии стабилизации $E_T^{ст}$ и $E_O^{ст}$ в тетраэдрических и октаэдрических положениях

| Номер состава (см. табл. 10) | η | ε | ν | δ | $a, \text{\AA}$ | \bar{g} |
|------------------------------|--------|---------------|-------|----------|-----------------|-----------|
| I | 0,13 | 0,54 | 0,386 | 0,011 | 8,454 | 2,817 |
| II | 0,13 | 0,45 | 0,382 | 0,007 | 8,394 | 2,615 |
| III | 0,20 | 0,02 | 0,381 | 0,006 | 8,399 | 2,564 |
| IV* | 0,31 | — | 0,381 | 0,006 | 8,392 | 2,564 |
| V* | 0,26 | — | 0,378 | 0,003 | 8,378 | 2,636 |

* По данным магнитных измерений доля ионов Cu^{2+} в А-положениях для составов IV и V составляет соответственно 0,09 и 0,34.

ТАБЛИЦА 13

Значения $\langle r^2 \rangle / r_B^2$ и $\langle r^4 \rangle / r_B^4$ для некоторых ионов переходных металлов

| Ион | $\langle r^2 \rangle / r_B^2$ | $\langle r^4 \rangle / r_B^4$ | Ион | $\langle r^2 \rangle / r_B^2$ | $\langle r^4 \rangle / r_B^4$ | Ион | $\langle r^2 \rangle / r_B^2$ | $\langle r^4 \rangle / r_B^4$ |
|------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Cr^{3+} | 4,30 | 20,45 | Mn^{4+} | 2,35 | 8,46 | Ni^{2+} | 4,32 | 24,27 |
| Mn^{2+} | 5,41 | 34,90 | Fe^{2+} | 4,32 | 25,42 | Ni^{3+} | 2,26 | 7,30 |
| Mn^{3+} | 3,08 | 15,71 | Fe^{3+} | 2,79 | 11,61 | Cu^{2+} | 2,45 | 10,95 |

ТАБЛИЦА 14

Значения энергии стабилизации и предпочтения для некоторых ионов, содержащихся в рассмотренных ферритах

| Ион | Номер состава (см. табл. 10) | $E_T^{ст}, \text{см}^{-1}$ | $E_O^{ст}, \text{см}^{-1}$ | Энергия предпочтения | |
|------------------|------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------|-----------|
| | | | | см^{-1} | ккал/моль |
| Fe^{2+} | I | 6 200 | 14 500 | 8 300 | 23,8 |
| | II | 8 300 | 13 900 | 5 600 | 16,0 |
| | III | 8 800 | 14 500 | 5 700 | 16,3 |
| | IV | 8 600 | 14 000 | 5 400 | 15,5 |
| | V | 11 500 | 13 000 | 1 500 | 4,3 |
| Mn^{3+} | I | 2 600 | 26 400 | 23 800 | 68,1 |
| | II | 3 400 | 25 600 | 22 200 | 63,5 |
| | III | 3 600 | 25 900 | 22 300 | 63,8 |
| | IV | 3 600 | 25 400 | 21 800 | 62,4 |
| | I | 4 100 | 10 400 | 6 300 | 18,0 |
| Mn^{4+} | II | 5 500 | 10 400 | 4 900 | 14,0 |
| | III | 5 900 | 10 400 | 4 500 | 12,9 |
| | IV | 5 800 | 10 000 | 4 200 | 12,1 |
| | III | 4 300 | 35 800 | 31 500 | 90,0 |
| | IV | 4 400 | 34 200 | 29 800 | 85,0 |
| Cu^{2+} | IV | 2 500 | 20 000 | 17 500 | 50,1 |
| | V | 3 300 | 21 800 | 18 500 | 52,9 |
| | V | 18 100 | 22 000 | 3 900 | 11,2 |

ТАБЛИЦА 15

Значения энергии стабилизации ионов переходных металлов с незаполненной 3d-оболочкой в соединениях со структурой шпинели

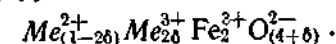
| Ион | Феррит | $\langle r^4 \rangle / r_B^4$ | $\langle r^2 \rangle / r_B^2$ | ε | a | δ | $E_T^{ст}$ | $E_O^{ст}$ |
|------------------|---------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------|-------|----------|------------|------------|
| Fe^{2+} | Fe_3O_4 | — | — | 2,5 | 8,396 | 0,008 | — | — |
| Fe^{2+} | MnFe_2O_4 | 16,17 | 2,34 | 2,9 | 8,508 | 0,010 | 2700 | 4 900 |
| Fe^{2+} | FeCr_2O_4 | — | — | 3,0 | 8,377 | 0,009 | — | — |
| Co^{2+} | CoFe_2O_4 | 13,34 | 1,92 | 2,5 | 8,360 | 0,006 | 9000 | 5 600 |
| Ni^{2+} | NiFe_2O_4 | 11,95 | 1,65 | 2,5 | 8,325 | 0,003 | 3300 | 11 000 |
| Cr^{3+} | MgCr_2O_4 | 26,10 | 4,08 | 3,0 | 8,312 | 0,010 | — | 24 400 |
| Mn^{3+} | MnFe_2O_4 | 21,02 | 2,515 | 2,9 | 8,508 | 0,010 | 2400 | 9 300 |

Значения энергии стабилизации для некоторых ионов переходных металлов в ферритах-шпинелях, по данным Менья, приведены в табл. 15.

4. ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ФЕРРИТОВ

Для феррита строго стехиометрического состава, например $\text{Me}^{2+}\text{Fe}_3^{2+}\text{O}_4$, отношение количества катионов N_k к количеству анионов N_a равно 3/4. В действительности это отношение может быть выражено как $N_k/N_a = \frac{3}{4 \pm \delta}$, где δ представляет собой дефекты структуры шпинелей в виде вакансий, внедренных ионов и т. д. Эти дефекты существенно влияют на свойства ферритов.

Особое влияние на образование дефектов структуры оказывают температура и атмосфера спекания. Анионные или катионные вакансии находятся в зависимости от величины парциального давления кислорода в атмосфере спекания. В случае избыточного содержания кислорода часть ионов Me^{2+} феррита окислится до Me^{3+} и формула феррошпинели примет вид:



Так как радиус иона кислорода превышает радиусы междоузлий в шпинели ($r_{\text{O}^{2-}} = 1,32 \text{\AA}$, а радиусы междоузлий обычно $< 1 \text{\AA}$), то избыток кислорода приводит к образованию катионных вакансий $[k]$: $\text{Me}_{(1-3\delta)}^{2+} \text{Me}_{2\delta}^{3+} [k]_3 \text{Fe}_2^{2+} \text{O}_4^{2-}$.

При недостатке кислорода в ферритах появляются анионные вакансии $[a]$ или внедренные катионы: $\text{Me}^{2+} \text{Fe}_{2(1-\delta)}^{3+} \text{Fe}_{2\delta}^{2+} [a]_\delta \text{O}_{(4-\delta)}^{2-}$ или $\text{Me}^{2+} \text{Fe}_{2(1-\delta)}^{3+} \text{Fe}_{2\delta}^{2+} \text{O}_4$.

До настоящего времени точно не установлено, какие из дефектов в структуре ферритов являются доминирующими. Не ис-

ключена возможность того, что в реальных кристаллических структурах ферритов они могут присутствовать одновременно. Подробнее этот вопрос описан в гл. III.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Смит Я., Веин Х. Ферриты. Пер. с англ. М., ИЛ, 1962. 504 с. с ил.
Бляссе Ж. Кристаллохимия феррошпинелей. Пер. с англ. М., «Металлургия», 1968. 184 с. с ил.
Оргел Л. Введение в химию переходных металлов. Пер. с англ. М., «Мир», 1964. 210 с. с ил.
Термодинамика процессов восстановления окислов металлов. М., «Металлургия», 1970. 400 с. с ил. Авт.: Г. И. Чуфаров, А. Н. Мень, В. Ф. Балакирев, М. Г. Журавлева, А. А. Шепеткин.
Журавлев Г. И. Химия и технология ферритов. Л., «Химия», 1970. 191 с. с ил.
Смоленский Г. А., Леманов В. В. Ферриты и их техническое применение. Л., «Наука», 1975. 219 с. с ил.
Крупичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. Т. 1. Пер. с нем. М., «Мир», 1976. 353 с. с ил.
Яковлев Ю. М., Генделев С. Ш. Монокристаллы ферритов в радиоэлектронике. М., «Советское радио», 1975. 360 с. с ил.

ГЛАВА II

Основные положения теории магнетизма и электропроводности ферритов

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О НОСИТЕЛЯХ МАГНЕТИЗМА

В зависимости от величины и знака магнитной восприимчивости $\chi = I/H$, где I — намагниченность, а H — напряженность магнитного поля, все вещества можно разделить на три группы: диамагнитные, парамагнитные и ферромагнитные.

Диамагнитные вещества имеют малую отрицательную магнитную восприимчивость (порядка 10^{-6}), мало зависящую от температуры. Диамагнетизм связан с орбитальным движением электронов и является прямым следствием закона Ленца. Индуцированный движением электронов магнитный момент направлен противоположно магнитному полю. Диамагнетизм присущ всем веществам, однако во многих телах он подавляется более сильными эффектами пара- и ферромагнетизма. Типичными представителями диамагнетиков являются инертные газы, многие органические соединения и некоторые металлы (Cu, Ag, Ba, Au и др.).

Парамагнитные вещества обладают положительной магнитной восприимчивостью, зависящей от температуры. При комнатной температуре величина χ весьма мала и имеет порядок 10^{-3} — 10^{-6} . Парамагнетизм наблюдается у веществ, атомы которых имеют нескомпенсированные спины, т. е. обладают постоянными магнитными моментами. В отсутствие магнитного поля такие вещества немагнитны из-за беспорядочного распределения атомных маг-

нитных моментов. При наложении магнитного поля атомные магнитные моменты устанавливаются вдоль его направления, преодолевая дезориентирующее действие теплового движения. Типичными парамагнетиками являются щелочные металлы, многочисленные соли редкоземельных элементов, а также газы: кислород, закись азота и др.

Ферромагнетики — спонтанно намагниченные вещества, представляющие собой систему взаимодействующих атомов или ионов. Эти вещества характеризуются положительной и относительно большой по величине магнитной восприимчивостью. Температурная зависимость величины χ нелинейна. Ферромагнитные вещества обладают магнитным моментом и в отсутствие внешнего поля при температурах ниже температуры Кюри.

Спонтанная намагниченность в ферромагнетиках возникает благодаря связи между спиновыми магнитными моментами. Взаимодействия спинов могут приводить к двум видам упорядочения, соответствующим минимуму энергии. Эти упорядочения отвечают параллельному (ферромагнетизм) или антипараллельному (антиферромагнетизм) расположению спинов.

Антиферромагнитные вещества в свою очередь могут быть скомпенсированными или нескомпенсированными антиферромагнетиками. Последние носят также название ферримагнетиков.

Таким образом, если вещество обладает нескомпенсированными спинами, то оно является парамагнетиком, ферромагнетиком или антиферромагнетиком. При параллельной ориентации магнитных моментов вещество представляет собой ферромагнетик. В случае, когда соседние магнитные моменты ориентируются антипараллельно, материал будет представлять собой антиферромагнетик или ферримагнетик в зависимости от соотношения между величинами антипараллельных магнитных моментов (рис. 13).

Одной из важнейших характеристик магнитных материалов является кривая намагничивания, представляющая собой зависимость магнитной индукции B (или намагниченности I) предварительно размагниченного образца от напряженности внешнего магнитного поля H . При циклическом перемагничивании кривая $B = f(H)$ образует петлю гистерезиса (рис. 14).

Магнитная индукция B связана с напряженностью внешнего магнитного поля соотношением

$$B = \mu H,$$

где μ — магнитная проницаемость.

Магнитная проницаемость в свою очередь является функцией поля. Исходя из этой зависимости, различают начальную μ_0 , дифференциальную $\mu_{\text{диф}}$ и полную $\mu_{\text{полн}}$ магнитную проницаемость:

$$\mu_0 = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{B}{H}; \quad \mu_{\text{диф}} = \lim_{\Delta H \rightarrow 0} \frac{\Delta B}{\Delta H}; \quad \mu_{\text{полн}} = \frac{B}{H}.$$

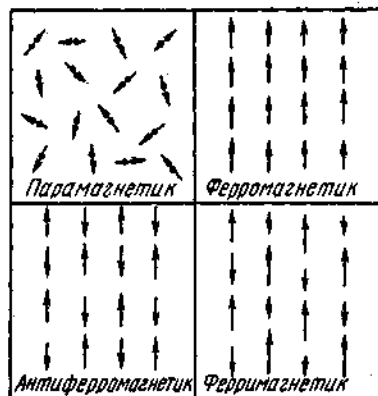


Рис. 13. Схематическое изображение величин и направления элементарных магнитных моментов в пара-, ферро-, антиферро- и ферримагнетиках

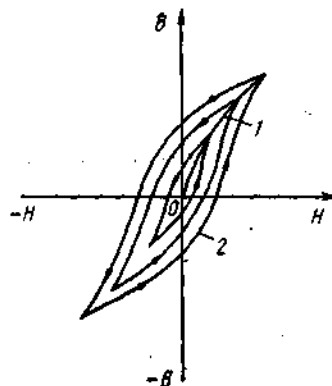


Рис. 14. Основная кривая намагничивания (1) и частные петли гистерезиса (2)

Величина μ ферромагнетиков имеет значения от единиц до 10^6 Гс/Э и более.

По внешнему виду различают следующие формы петли гистерезиса (рис. 15): а — округлую, б — прямоугольную, в — перетянутую, г — стреловидную (нитевидную).

Изотропные поликристаллические магнитные материалы обладают нормальной петлей гистерезиса. Они, как правило, характеризуются коэффициентом прямоугольности, который представляет собой отношение остаточной индукции B_r к максимальной индукции B_{max} и равен приблизительно 0,5—0,7.

Прямоугольной петлей гистерезиса (ППГ) обладают текстурованные магнитные материалы и ферромагнетики со спонтанной прямоугольностью. Для них коэффициент прямоугольности петли гистерезиса равен 0,80—0,98.

Резко стянутая у начала координат (перетянутая) петля гистерезиса соответствует таким сплавам, как перминвар, некоторым сплавам железа с кремнием и другим магнитным материалам после их медленного охлаждения от температур, близких к температуре Кюри. Коэффициент прямоугольности петли гистерезиса для этих материалов составляет 0,1—0,7.

Стреловидная петля гистерезиса наблюдается у изопермов с текстурой, перпендикулярной к поверхности листа, и у пресспермов (материалов, полученных с помощью прессовки мелких частиц ферромагнетиков с

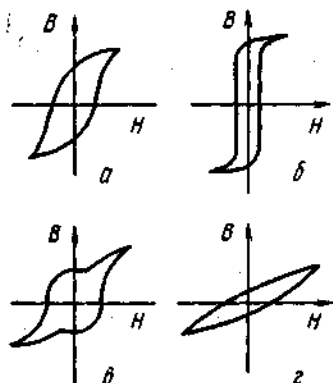


Рис. 15. Различные формы петли гистерезиса ферромагнетиков

изолирующим лаком). Отношение B_r/B_{max} для этих материалов лежит в пределах 0,25—0,5.

Важной характеристикой ферромагнетиков является коэрцитивная сила (H_c). Эта величина представляет собой значение внешнего размагничивающего поля, при котором магнитная индукция (или намагниченность) ферромагнитного образца, предварительно намагниченного до насыщения, обращается в нуль.

По величине H_c магнитные материалы классифицируются на магнитномягкие и магнитотвердые. К первым относятся пермаллой, марганец-цинковые ферриты и др., ко вторым — гексаферриты бария, сплавы типа альинко, магнико, алькомакс и др. Как правило, для магнитномягких материалов $H_c < 10$ Э, а для магнитотвердых $H_c > 50$ Э. Указанные границы по мере развития техники магнитных материалов могут изменяться.

Важной характеристикой магнитных материалов является точка Кюри T_c , представляющая собой температуру перехода из ферромагнитного состояния в парамагнитное. Точкой Кюри в основном определяется рабочий диапазон температур соответствующих приборов и устройств, использующих ферромагнетики.

Значения температуры Кюри для различных ферромагнетиков имеют широкий диапазон:

| Материал | Co | Fe | Cd | Dy | Fe ₃ O ₄ | NiFe ₂ O ₄ | MnFe ₂ C ₄ |
|-----------------------|------|-----|----|------|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| $T_c, ^\circ\text{C}$ | 1130 | 770 | 17 | -168 | 585 | 585 | 300 |

В точке Кюри изменяются не только магнитные свойства, но и некоторые другие физические характеристики: теплоемкость, коэффициент линейного расширения, электросопротивление и др.

Магнетизм вещества определяется магнетизмом атомов или ионов, из которых оно состоит, а также их пространственным расположением в решетке. Магнетизм атомов и ионов обусловлен в свою очередь их электронным строением.

Каждый электрон в атоме обладает моментом количества движения, связанным с его орбитальным моментом и спином. Орбитальные моменты, складываясь между собой, образуют полный орбитальный момент количества движения P_L , а отдельные спиновые моменты — полный спиновый момент P_S . Сумма P_L и P_S представляет собой полный момент количества движения P_I .

Моменты квантуются, характеризуясь собственными значениями P_L^2 , P_S^2 , P_I^2 и одной из компонент моментов \vec{P}_L , \vec{P}_S и \vec{P}_I , в качестве которой выбирают обычно компоненту по оси Z.

Орбитальный и спиновый моменты количества движения каждого электрона обуславливают соответствующие магнитные моменты, характеризуемые следующими соотношениями:

$$\hbar M_L = -\mu_B \vec{P}_L; \quad \hbar M_S = -2\mu_B \vec{P}_S, \quad (1)$$

где $\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$ — магнетон Бора (e — заряд электрона; m — масса электрона; c — скорость света); \hbar — постоянная Планка.

На рис. 16 показано, как складываются моменты \vec{P}_L и \vec{P}_S , образуя полный момент количества движения \vec{P}_I , а также моменты \vec{M}_L и \vec{M}_S , образуя полный магнитный момент \vec{M}_I . Длины векторов, в соответствии с соотношениями (1), выбраны таким образом, что $OA = OC$, а $CD = 2AB$.

Из рис. 16 видно, что \vec{M} не параллельно \vec{P}_I , так как соотношения магнитных и механических моментов различаются коэффициентом 2 для случаев орбитального и спинового движения.



Рис. 16. Сложение спиновых и орбитальных механических и магнитных моментов электронной оболочки атома

Составляющие \vec{M}_L и \vec{M}_S прецессируют вокруг направления \vec{P}_I . При этом перпендикулярные к \vec{P}_I составляющие моментов в среднем по времени за период вращения равны нулю, поэтому внешнее магнитное поле может воздействовать только

на компоненту \vec{M} , параллельную P_I и обозначенную на рис. 16 через \vec{M}_I . Так как \vec{M}_I является средним значением \vec{M} за конечный промежуток времени, больший по сравнению с периодом прецессии, то \vec{M}_I называют полным магнитным моментом атома. Как следует из рис. 16:

$$M_I = M_L \cos(\vec{P}_L \vec{P}_I) + M_S \cos(\vec{P}_S \vec{P}_I);$$

$$\cos(\vec{P}_L \vec{P}_I) = \frac{L(L+1) + I(I+1) - S(S+1)}{2\sqrt{L(L+1)}\sqrt{I(I+1)}};$$

$$\cos(\vec{P}_S \vec{P}_I) = \frac{S(S+1) + I(I+1) - L(L+1)}{2\sqrt{S(S+1)}\sqrt{I(I+1)}};$$

откуда $M_I = g\sqrt{I(I+1)}\mu_B$, где g — фактор Ланде или спектроскопический фактор расщепления, который выражается как

$$g = 1 + \frac{I(I+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2I(I+1)}.$$

Отсюда следует, что для чисто орбитального момента $S = 0$, $I = L$ и $g = 1$, а для чисто спинового момента $L = 0$, $I = S$ и $g = 2$.

Векторы \vec{P} и \vec{M} подчиняются правилу пространственного квантования, т. е. их проекции на любое выбранное направление записываются следующим образом:

$$M_I = g m_I \mu_B,$$

где $m_I = I, I-1, \dots, -I$ и принимает всего $2I+1$ значений.

При помещении атома в магнитное поле происходит взаимодействие его магнитного момента с полем. Энергия этого взаимодействия равна

$$W_H = -M_I H = -g m_I \mu_B H.$$

В слабом магнитном поле с ним взаимодействует суммарный магнитный момент атома, а не отдельно орбитальный и спиновой магнитный момент, так как энергия спин-орбитального взаимодействия существенно выше энергии, вносимой внешним полем. В сильном магнитном поле спин-орбитальная связь разрывается и наблюдается взаимодействие с полем спинового и орбитального моментов в отдельности. Если в слабом поле добавочная энергия определяется величиной $g m_I$, то в сильном поле эта энергия определяется величиной $m_L + 2m_S$, где m_L принимает значения $L, L-1, \dots, -L$, а $m_S = S, S-1, \dots, -S$.

ТАБЛИЦА 16

Экспериментальные и теоретические значения μ (в магнетонах Бора) для некоторых ионов переходных элементов

| Ион | Конфигурация | L | S | I | g | $\mu = \frac{g}{2} \times \frac{1}{\sqrt{I(I+1)}} \times$ | $\mu = \frac{1}{2} \times \frac{1}{\sqrt{S(S+1)}} \times$ | $\mu_{\text{эксп}}$ |
|-------------------------------------|-----------------|---|---------------|---------------|-----------------|---|---|---------------------|
| Sc ³⁺ | d ⁰ | 0 | 0 | 0 | — | 0 | 0 | 0 |
| Ti ³⁺ , V ⁴⁺ | d ¹ | 2 | $\frac{1}{2}$ | $\frac{3}{2}$ | $\frac{4}{5}$ | 1,55 | 1,73 | 1,75—1,8 |
| V ³⁺ , Ti ²⁺ | d ² | 3 | 1 | 2 | $\frac{2}{3}$ | 1,63 | 2,83 | 2,76—2,8 |
| Cr ³⁺ , V ²⁺ | d ³ | 3 | $\frac{2}{2}$ | $\frac{3}{2}$ | $\frac{2}{3}$ | 0,77 | 3,87 | 3,8 |
| Mn ³⁺ , Cr ²⁺ | d ⁴ | 2 | 2 | 0 | — | 0 | 4,90 | 4,8—4,9 |
| Fe ³⁺ , Mn ²⁺ | d ⁵ | 0 | $\frac{5}{2}$ | $\frac{5}{2}$ | 2,0 | 5,92 | 5,92 | 5,9—5,96 |
| Fe ²⁺ | d ⁶ | 2 | 2 | 4 | $\frac{3}{2}$ | 6,70 | 4,90 | 5,0—5,5 |
| Co ²⁺ | d ⁷ | 3 | $\frac{3}{2}$ | $\frac{9}{2}$ | $\frac{4}{3}$ | 6,63 | 3,87 | 4,4—5,2 |
| Ni ²⁺ | d ⁸ | 3 | 1 | 4 | $\frac{5}{4}$ | 5,59 | 2,83 | 2,9—3,4 |
| Cu ²⁺ | d ⁹ | 3 | 1 | $\frac{5}{2}$ | $\frac{13}{14}$ | 3,55 | 1,73 | 1,8—2,2 |
| Zn ²⁺ | d ¹⁰ | 0 | 0 | 0 | — | 0 | 0 | 0 |

ТАБЛИЦА 17
Экспериментальные и теоретические
значения μ (в магнетонах Бора) для
трехвалентных ионов редкоземельных элементов¹

| Ион | $4f^n$ | S | L | I | g | $\mu = \frac{g \times}{\times \sqrt{I(I+1)}}$ | $\mu_{\text{эксп}}$ |
|------------------|--------|---------------|-----|----------------|----------------|---|---------------------|
| La ³⁺ | 0 | 0 | 0 | 0 | — | 0 | 0 |
| Ce ³⁺ | 1 | $\frac{1}{2}$ | 3 | $\frac{5}{2}$ | $\frac{6}{7}$ | 2,54 | 2,4—2,6 |
| Pr ³⁺ | 2 | 1 | 5 | 4 | $\frac{4}{5}$ | 3,58 | 3,5 |
| Nd ³⁺ | 3 | $\frac{3}{2}$ | 6 | $\frac{9}{2}$ | $\frac{8}{11}$ | 3,62 | 3,5—3,6 |
| Pm ³⁺ | 4 | 2 | 6 | 4 | $\frac{3}{5}$ | 2,68 | — |
| Sm ³⁺ | 5 | $\frac{5}{2}$ | 5 | $\frac{5}{2}$ | $\frac{2}{7}$ | 0,845 | 1,5 |
| Eu ³⁺ | 6 | 3 | 3 | 0 | — | 0 | 3,4—3,6 |
| Gd ³⁺ | 7 | $\frac{7}{2}$ | 0 | $\frac{7}{2}$ | 2 | 7,94 | 8,0 |
| Tb ³⁺ | 8 | 3 | 3 | 6 | $\frac{3}{2}$ | 9,72 | 9,3—9,5 |
| Dy ³⁺ | 9 | $\frac{5}{2}$ | 5 | $\frac{15}{2}$ | $\frac{4}{3}$ | 10,65 | 10,5—10,7 |
| Ho ³⁺ | 10 | 2 | 6 | 8 | $\frac{5}{4}$ | 10,61 | 10,3—10,4 |
| Er ³⁺ | 11 | $\frac{3}{2}$ | 6 | $\frac{15}{2}$ | $\frac{6}{5}$ | 9,58 | 9,5 |
| Tm ³⁺ | 12 | 1 | 5 | 6 | $\frac{7}{6}$ | 7,56 | 7,3—7,4 |
| Yb ³⁺ | 13 | $\frac{1}{2}$ | 3 | $\frac{7}{2}$ | $\frac{8}{7}$ | 4,54 | 4,5 |
| Lu ³⁺ | 14 | 0 | 0 | 0 | — | 0 | 0 |

¹ Орбитальный магнитный момент не учитывается.

Атомы и ионы некоторых элементов в силу особенностей электронного строения обнаруживают аномальные зависимости своих свойств от приложенного магнитного поля. К таким ионам относятся прежде всего ионы элементов групп железа и редких земель.

К группе железа относятся элементы с атомными номерами $Z = 21 \div 29$, в которых застраиваются $3d$ -электронные оболочки.

После заполнения $4s$ -оболочки (кальций, $Z = 20$), у скандия ($Z = 21$) начинается заполнение $3d$ -оболочки, продолжающееся до никеля ($Z = 28$), имеющего электронную структуру $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$. У меди ($Z = 29$) электронная структура скачком достраивается до $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$, затем снова начинается заполнение $4s$ - и $4p$ -оболочек.

Хорошее согласие с экспериментом для ионов группы железа дает вычисление магнитного момента по формуле $\mu = 2\sqrt{S(S+1)}$ (табл. 16). Это показывает, что в магнитном поле ориентируется только спиновый магнитный момент, а орбитальный магнитный момент «заморожен». «Замораживание» орбитальных моментов возникает под влиянием электрического поля соседних ионов кристаллической решетки твердого тела.

У редкоземельных элементов (РЗЭ) происходит застройка $4f$ -оболочки, которая и определяет их магнитный момент. Поскольку эта оболочка в значительной мере экранирована от воздействия кристаллического поля s - и p -оболочками, влияние поля решетки на нее меньше, чем в случае ионов группы железа. Поэтому экспериментальные значения магнитных моментов для большинства РЗЭ лучше согласуются с результатами вычислений по формуле $\mu = g\sqrt{I(I+1)}$ (табл. 17). Исключение составляют ионы Sm^{3+} и Eu^{3+} .

2. ОСНОВЫ ТЕОРИИ ФЕРРОМАГНЕТИЗМА

Феноменологическая теория ферромагнетизма была разработана Вейссом с учетом внешнего магнитного поля и некоторого эффективного внутреннего поля H_w , названного им молекулярным и пропорционального намагниченности I :

$$H_w = \lambda I, \quad (2)$$

где λ — коэффициент молекулярного поля Вейсса.

В дальнейшем Френкель и Гейзенберг показали, что ферромагнетизм возникает в результате действия обменных сил на основе так называемого обменного взаимодействия. Этот эффект не находит строгого объяснения в рамках теории Вейсса.

Френкель и Гейзенберг дали строгое квантовомеханическое обоснование теории молекулярного поля Вейсса, объясняющей основные опытные данные по температурным зависимостям самопроизвольной намагниченности и восприимчивости ферромагнетиков.

Взаимодействие можно рассмотреть на примере системы двух электронов. Оператор гамильтониана для пары электронов имеет вид:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + u(1) + u(2) + \frac{e^2}{r_{12}} = \hat{H}_0 + \frac{e^2}{r_{12}},$$

где индексы 1 и 2 относятся к пространственным координатам соответствующих электронов; ∇^2 — оператор Лапласа; m , e — масса и заряд электрона; u — потенциальная энергия; r_{12} — расстояние между электронами.

Если учитывать взаимодействие электронов, то получим уравнение Шредингера:

$$(\hat{H}_0 + E_0) \varphi = 0,$$

причем волновая функция системы равна

$$\Psi = \varphi_i(1) \varphi_j(2),$$

а энергия

$$E_a = E_i + E_j,$$

где φ_i и φ_j — волновые функции отдельного электрона.

Если учесть поправку первого порядка на возмущение, вызванное взаимодействием электронов, то получим

$$E = E_a + \int \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_i(1) \varphi_j(2) dr = E_a + C_{ij},$$

где C_{ij} — среднее значение энергии кулоновского взаимодействия двух электронов, один из которых находится в состоянии i , а другой — в состоянии j .

Волновую функцию системы можно представить в виде произведения координатной и спиновой функций. Она должна быть антисимметричной относительно одновременной перестановки пространственных и спиновых координат. Суммарный спин двух электронов S может иметь значения 0 и 1. В первом случае (синглетное состояние, $S = 0$) координатная функция симметрична, а спиновая антисимметрична, во втором случае (триплетное состояние, $S = 1$) наоборот: координатная функция антисимметрична, а спиновая симметрична.

Полные волновые функции для синглетного и триплетного состояний соответственно имеют вид:

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_i(1) \varphi_j(2) + \varphi_i(2) \varphi_j(1)] \Phi_1;$$

$$\Psi_T = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_i(1) \varphi_j(2) - \varphi_i(2) \varphi_j(1)] \Phi_2,$$

где Φ_1 и Φ_2 — спиновые волновые функции.

Двум функциям Ψ_S и Ψ_T в нулевом порядке возмущения соответствует один вырожденный уровень энергии, т. е.

$$E^0 = E_T^0 = E_i + E_j.$$

Однако при учете поправки первого порядка на возмущение получим:

$$E = E^0 + C + A_{ij};$$

$$E_T = E^0 + C - A_{ij},$$

где

$$A_{ij} = \int \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_i(2) \varphi_j(1) dr. \quad (3)$$

A_{ij} — это мера энергии обменного взаимодействия двух электронов. Такое взаимодействие можно рассматривать как кулоновское взаимодействие двух электронов, каждый из которых находится одновременно в состояниях i и j .

Таким образом, вырождение по синглетному и триплетному состоянию снимается и синглетная и триплетная энергии оказываются различными.

Вопрос о том, какое состояние является более стабильным, т. е. основным, решается в зависимости от того, какая энергия меньше: E или E_T , т. е. определяется знаком обменного интеграла A_{ij} .

В синглетном состоянии спины антипараллельны, в триплетном — параллельны. В случае антипараллельной ориентации спинов (нескомпенсированный антиферромагнетизм) необходимо иметь $A_{ij} < 0$; для параллельной ориентации спинов (ферромагнетизм) — $A_{ij} > 0$.

В общих случаях выражение (3) значительно сложнее и значение обменного интеграла может быть как положительным, так и отрицательным.

Для ферромагнитных металлов (Fe, Co и Ni) в упомянутом гамильтониане преобладает член e^2/r_{12} и для них $A_{ij} > 0$. Преобладание члена e^2/r_{12} над остальными наблюдается в том случае, если волновые функции электронов перекрываются в узкой области вдали от ядер и если орбитали имеют малые радиальные размеры, сравнимые с межъядерными расстояниями. Именно эти условия выполняются для 3d-электронов элементов группы железа Fe, Co и Ni.

Как следует из представленного выше рассмотрения системы двух электронов, обменное взаимодействие является следствием существования спинов. В многоэлектронной системе кристалла обменное взаимодействие характеризуется обменным гамильтонианом Френкеля—Гейзенберга

$$\hat{H}_{обм} = - \sum_{ij} A_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j, \quad (4)$$

где A_{ij} — эффективный интеграл обмена между атомами i и j , имеющими суммарные спины \vec{S}_i и \vec{S}_j , причем суммирование производится по каждой паре атомов.

Из выражения (4) следует, что в зависимости от знака A_{ij} энергетически выгодна параллельная или антипараллельная ориентация суммарных спинов атомов.

Учитывая взаимодействие лишь ближайших соседей для одного атома, выражение (4) можно представить следующим образом:

$$\hat{H}_{\text{обм}} = -2A_{ij}S_i \sum_{j=1}^z S_j, \quad (5)$$

где суммирование проводится один раз по z ближайшим соседям i -того атома. В этом случае A_{ij} выходит за знак суммы, так как обменное взаимодействие i -того атома со всеми z ближайшими соседями считается одинаковым.

Принимая, что магнитный момент атома определяется только спином, выражение для гамильтониана одного атома через молекулярное поле Вейсса имеет вид:

$$\hat{H}_1 = -\mu \hat{H}_\lambda = -g\mu_B \hat{S}_i \hat{H}_\lambda. \quad (6)$$

Приравнивая (5) и (6) и заменяя каждый \hat{S}_j его средним значением, найдем:

$$\hat{H}_\lambda = \frac{2A_{ij}}{g\mu_B} \sum_{j=1}^z \hat{S}_j = \frac{2zA_{ij}}{g\mu_B} \langle \hat{S}_j \rangle. \quad (7)$$

Намагниченность кристалла, состоящего из N одинаковых атомов в единице объема, выражается как

$$\hat{I} = Ng\mu_B \langle \hat{S}_j \rangle, \quad (8)$$

а

$$\hat{H}_\lambda = \frac{2zA_{ij}}{Ng^2\mu_B^2} \hat{I}. \quad (9)$$

Таким образом, сравнивая (2) и (9), получаем, что коэффициент молекулярного поля равен:

$$\lambda = \frac{2zA_{ij}}{Ng^2\mu_B^2}, \quad (10)$$

т. е. он зависит от числа ближайших соседей и общего количества атомов в единице объема кристалла.

Рассмотрим зависимость намагниченности ферромагнетика от величины магнитного поля и температуры. При приложении внешнего поля H_0 суммарное магнитное поле, действующее на i -тый атом, будет

$$H = H_0 + H_\lambda. \quad (11)$$

Тогда система будет описываться гамильтонианом H с собственными значениями

$$E = -g\mu_B m H,$$

где $m = S, S-1, \dots, -S$.

В таком случае сумма состояний Z определится выражением:

$$Z = \sum_{m=-S}^S \exp\left(-\frac{Em}{kT}\right) = \sum_{m=-S}^S \exp\left(\frac{mx}{s}\right), \quad (12)$$

где $x = \frac{g\mu_B H S}{kT}$.

Используя (12), находим

$$\langle S_j \rangle = \frac{\sum_{m=-S}^S m \exp\left(\frac{mx}{s}\right)}{\sum_{m=-S}^S \exp\left(\frac{mx}{s}\right)} = SB_s(x), \quad (13)$$

где $B_s(x) = \frac{2S+1}{2S} \text{cth}\left(\frac{2S+1}{2S}x\right) - \frac{1}{2S} \text{cth}\left(\frac{x}{2S}\right)$ — функция Бриллюэна.

Подставляя (13) в (8), получим

$$I = Ng\mu_B SB_s(x). \quad (14)$$

Рассмотрим случай высоких температур, т. е. $x \ll 1$. Разлагая функцию Бриллюэна в ряд, находим

$$B_s(x) = \frac{S+1}{3S} x, \quad (15)$$

т. е.

$$I = \frac{Ng^2\mu_B^2 S(S+1)}{3kT} H = \frac{CH}{T},$$

где $C = \frac{Ng^2\mu_B^2 S(S+1)}{3k}$.

Используя выражение для C и формулы (9) и (11) для восприимчивости $\chi = I/H_0$, получаем

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p}, \quad (16)$$

где $\theta_p = \frac{2zA_{ij}S(S+1)}{3k}$.

Уравнение (16) представляет собой закон Кюри—Вейсса для ферромагнетиков, а параметр θ_p называется парамагнитной точкой Кюри.

При более низких температурах, когда $x \approx 1$, необходимо рассматривать общее выражение (14). Заметим, что

$$B(T=0) = B(\infty) = 1; \quad (17)$$

$$I(T=0) = I_0 = Ng\mu_B S. \quad (18)$$

Используя (14) и (18), получим выражение для относительной намагниченности:

$$I/I_0 = B_s(x). \quad (19)$$

Учитывая (2), (11) и (19), преобразуем выражение для x следующим образом:

$$x = \frac{g\mu_B HS}{kT} = \frac{g\mu_B (H_0 + \lambda I)}{kT} = \frac{H_0 I_0}{NkT} + \frac{\lambda I_0^2}{NkT} \frac{I}{I_0}.$$

Из этого уравнения находим

$$\frac{I}{I_0} = \frac{NkT}{\lambda I_0^2} x - \frac{H_0}{\lambda I_0}. \quad (20)$$

Графическое решение $I/I_0 (H_0; T)$ определяется точкой пересечения прямой (20) и кривой (19). Эти графики представлены на рис. 17, из которого следует, что при внешнем поле, равном нулю (прямая 3), для I/I_0 существует нетривиальное решение при условии, что прямая 3 не является касательной к кривой 2. Критическая температура T_c , при которой $I/I_0 = 0$, называется температурой Кюри и определяется из условия:

$$B'_s(x)|_{x=0} = \frac{NkT}{\lambda I_0^2},$$

откуда с учетом (10), (15) и (18) получим:

$$T_c = \frac{2zA_{ij}S(S+1)}{3k} = \theta_p. \quad (21)$$

Таким образом, согласно теории Вейсса, ферромагнитная точка Кюри T_c равна парамагнитной точке Кюри θ_p . В действительности θ_p несколько выше T_c , что объясняется существованием ближнего порядка в спиновом упорядочении при температуре выше T_c , не учитываемого в теории Вейсса.

Из рис. 17 также следует, что уменьшение относительной намагниченности с температурой при различных значениях спина происходит в интервале от $I/I_0 = 1$ при $T = 0$ до $I/I_0 = 0$ при $T = T_c$, как это показано на рис. 18. Наилучшее совпадение с экспериментом наблюдается при $S = 1/2$.

Теория поля Вейсса в представленной выше квантовомеханической интерпретации обосновывает существование спонтанной намагниченности, объясняет ее температурную зависимость, парамагнитную восприимчивость и теплоемкость. Однако сравнение результатов теоретических расчетов с экспериментальными данными указывает на отсутствие удовлетворительного согласия этих результатов, особенно в области низких температур и температур несколько выше точки Кюри. Это связано с тем, что в теории Вейсса предполагается взаимодействие отдельного спина с однородным полем, параллельным общей намагниченности. Действительности же больше отвечает взаимодействие спина с полем, параллельным

намагниченности соседей данного спина. Это обстоятельство особенно важно при температурах, близких к абсолютному нулю. Оно учтено в теории спиновых волн Блоха, согласно которой

$$I/I_0 = 1 - AT^{3/2}, \quad (22)$$

где коэффициент A зависит от типа решетки и обменного интеграла. Выражение (22), известное под названием «закона $T^{3/2}$ », дает хорошее совпадение с экспериментом при низких температурах.

Теория спиновых волн исходит из следующих положений. При абсолютном нуле все атомные магнитные моменты имеют проек-

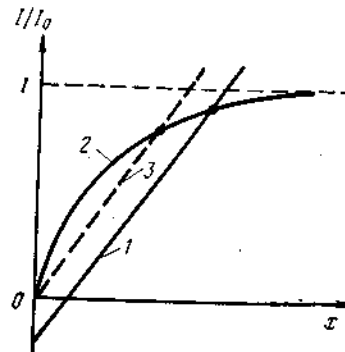


Рис. 17. Графическое решение уравнения (20) согласно Вейссу: 1 — $I/I_0 = (NkT/\lambda I_0^2)x - H_0/\lambda I_0$; 2 — $I/I_0 = B_s(x)$; 3 — то же, что и 1, но при $H_0 = 0$

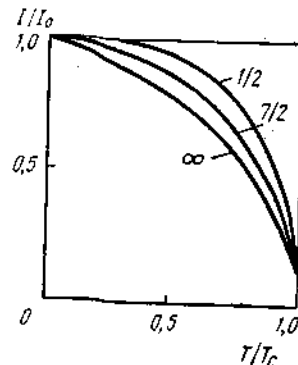


Рис. 18. Температурная зависимость относительной намагниченности ($H_0 = 0$), согласно теории молекулярного поля при $S = 1/2, 7/2$ и ∞

цию, направленную в одну сторону; энергетически наименьшему состоянию соответствует намагниченность I_0 . При повышении температуры энергия ферромагнетика возрастает в результате появления «перевернутых» спинов. Благодаря обменному взаимодействию эти «перевернутые» спины не будут локализованы вблизи определенных узлов кристаллической решетки, а в виде «волн» магнитного возбуждения — спиновых волн будут распространяться по кристаллу. Намагниченность при этом уменьшается. Оценка уменьшения намагниченности при увеличении температуры в области низких температур производится на основе статистики Бозе—Эйнштейна. В результате для температурного хода самопроизвольной намагниченности получается выражение, аналогичное (22).

Теория Вейсса не учитывает также существования ближнего порядка при температурах несколько выше T_c . Поэтому, хотя согласно теории, изменение I/I_0 при $T \rightarrow T_c$ происходит пропорционально $(T_c - T)^{1/2}$, результаты эксперимента приводят к показателю степени, близкому к $1/3$. На практике также наблюдается совпадение ферромагнитной и парамагнитной точек Кюри (табл. 18).

ТАБЛИЦА 18

Магнитные свойства некоторых ферромагнетиков

| Вещество | T_c , °K | θ_p , °K | Магнитный момент при 0 K на один атом, μ_B |
|----------|---------------|--------------------|--|
| Fe | 1043 | 1100 | 2,2 |
| Co | 1395 | 1420 | 1,7 |
| Ni | 631 | 650 | 0,6 |
| Cd | 289 | 302 | 7,5 |
| MnSb | 587 | 608 | 3,5 |

Магнитная точка Кюри в теории Огучи различаются, причем $\theta_p/T_c = 1,05$ и $1,03$ для простой и объемноцентрированной кубических решеток соответственно.

3. ОСНОВЫ ТЕОРИИ ФЕРРИМАГНЕТИЗМА

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Антиферромагнитное состояние впервые рассмотрено Л. Д. Ландау и в дальнейшем развито Неелем. На этой основе были открыты некоторые новые практически важные физические явления и материалы, в частности ферриты.

Рассмотрим простейшую модель антиферромагнетика, когда решетку магнитных атомов можно разделить на две взаимопроникающие подрешетки, причем каждый атом одного сорта имеет ближайшими соседями только атомы другого сорта. При отрицательном обменном взаимодействии между ближайшими соседями и пренебрежимо малом обменном взаимодействии между ближайшими соседями подрешетки A и B окажутся намагниченными в противоположных направлениях.

Согласно этой теории, необходимо учесть два молекулярных поля H_{AA} и H_{AB} , действующих на подрешетки A и B соответственно. С учетом допущения, что атомы A взаимодействуют только с атомами B , и аналогично (9) имеем:

$$\vec{H}_{AA} = \frac{4zA}{Ng^2\mu_B^2} \vec{I}_B = 2\lambda \vec{I}_B; \quad (23)$$

$$\vec{H}_{AB} = \frac{4zA}{Ng^2\mu_B^2} \vec{I}_A = 2\lambda \vec{I}_A. \quad (23a)$$

Коэффициент λ определяется так же, как и в (10), а множитель 2 появляется из-за того, что каждая подрешетка содержит в единице объема $N/2$ атомов; индексы обменного интеграла опущены, знак его отрицательный.

Известны также другие теории ферромагнетизма, основанные на замене обменных взаимодействий магнитных атомов некоторым эффективным полем. В методе Огучи рассматривается пара атомов, связанных между собой обменным взаимодействием, а с другими атомами — через эффективное поле. Вычисления по методу Огучи в ряде случаев дают результаты, более близкие к экспериментальным, чем вычисления по методу Вейсса. Парамагнитная и ферромаг-

нитная точки Кюри в теории Огучи различаются, причем $\theta_p/T_c = 1,05$ и $1,03$ для простой и объемноцентрированной кубических решеток соответственно.

$$I_A/I_{0A} = B_s(x_A); \quad (24)$$

$$I_B/I_{0B} = B_s(x_B), \quad (25)$$

$$\text{где } x_A = \frac{g\mu_B H_A S}{kT}; \quad x_B = \frac{g\mu_B H_B S}{kT},$$

а полные поля, действующие на атомы A и B :

$$\vec{H}_A = \vec{H}_0 + 2\lambda \vec{I}_B;$$

$$\vec{H}_B = \vec{H}_0 + 2\lambda \vec{I}_A,$$

где H_0 — внешнее магнитное поле.

Рассмотрим вначале случай $x \ll 1$, т. е. температуры, значительно превышающие точку Кюри. Тогда уравнения (24) и (25) переписываются следующим образом (обе подрешетки при высоких температурах намагничены в направлении внешнего поля):

$$\frac{I_A}{I_{0A}} = \frac{S+1}{3S} x_A = \frac{S+1}{3} \frac{g\mu_B (H_0 + 2\lambda I_B)}{kT};$$

$$\frac{I_B}{I_{0B}} = \frac{S+1}{3S} x_B = \frac{S+1}{3} \frac{g\mu_B (H_0 + 2\lambda I_A)}{kT}.$$

Принимая во внимание, что $I_{0A} = I_{0B} = \frac{1}{2} Ng\mu_B S$, получим:

$$I_A = \frac{1}{2} \frac{C}{T} (H_0 + 2\lambda I_B); \quad (26)$$

$$I_B = \frac{1}{2} \frac{C}{T} (H_0 + 2\lambda I_A). \quad (27)$$

Полная намагниченность равна сумме I_A и I_B , т. е.

$$I = I_A + I_B = \frac{CH_0}{T - C\lambda}.$$

Следовательно, парамагнитная восприимчивость антиферромагнетика равна:

$$\chi = \frac{I}{H_0} = \frac{C}{T - C\lambda},$$

согласно (10) и (21):

$$C\lambda = \frac{Ng^2\mu_B^2 S(S+1)}{3k} \frac{2zI}{Ng^2\mu_B^2} = \frac{2zIS(S+1)}{3k} = \theta_p = T_c.$$

Таким образом, парамагнитная восприимчивость антиферромагнетика в простой двухподрешеточной модели следует закону

Кюри—Вейсса, причем значения парамагнитной и ферромагнитной точек Кюри равны.

Для определения температуры перехода порядок \rightarrow беспорядок следует в (26) и (27) принять $H_0 = 0$ и определить условия, при которых I_A и I_B имеют отличные от нуля решения. Этими условиями являются: $T_{1,2} = \pm C\lambda$.

Рассмотрим только положительную температуру, которая в случае антиферромагнетиков называется точкой Нееля:

$$T_N = -C\lambda. \quad (28)$$

Из (28) следует, что температура Нееля, парамагнитная и ферромагнитная температуры имеют для антиферромагнетиков одинаковые значения по абсолютной величине.

Для определения спонтанной намагниченности антиферромагнетиков ниже температуры Нееля в уравнениях (24) и (25) положим $H_0 = 0$. Тогда получим:

$$\frac{I_A}{I_{0A}} = B_s \left(-\frac{3S}{S+1} \frac{I_B}{I_{0B}} \frac{T_N}{T} \right);$$

$$\frac{I_B}{I_{0B}} = B_s \left(-\frac{3S}{S+1} \frac{I_A}{I_{0A}} \frac{T_N}{T} \right).$$

Эта система уравнений при $I_{0A} = I_{0B} = I_0$ имеет решение $I_A = -I_B = I$ и записывается в виде

$$\frac{I}{I_0} = B_s \left(-\frac{3S}{S+1} \frac{I}{I_0} \frac{T_N}{T} \right) = B_s(x),$$

т. е. относительная спонтанная намагниченность подрешеток антиферромагнетика выражается тем же уравнением, что и для ферромагнетика (19), с той лишь разницей, что x определяется в этом случае через T_N , а не через T_c . Следовательно, температурная зависимость спонтанной намагниченности отдельных подрешеток для антиферромагнетика такая же, как и для ферромагнетика, но $I = 0$ при $T = T_N$. Полная же спонтанная намагниченность двухподрешеточного антиферромагнетика равна нулю при любой температуре, так как $I_A = -I_B$.

Рассмотрим температурную зависимость магнитной восприимчивости антиферромагнетика ниже точки Нееля. В случае двухподрешеток, если внешнее поле направить вдоль антиферромагнитной оси, оно будет увеличивать намагниченность одной подрешетки и уменьшать намагниченность второй, поскольку восприимчивость зависит от направления внешнего поля.

Для простого антиферромагнетика типа $A-B$ восприимчивость постоянна до температуры Нееля в случае, если поле направлено перпендикулярно антиферромагнитной оси (κ_{\perp}), и изменяется от нуля до значения в точке Нееля, если поле направлено параллельно антиферромагнитной оси (κ_{\parallel}).

Выше точки перехода κ_{\perp} и κ_{\parallel} следуют закону Кюри—Вейсса, причем температурная зависимость обратной величины χ имеет

линейный характер, пересекаясь с осью температуры в точке $\theta_p = -T$. Если поле направлено произвольно по отношению к антиферромагнитной оси, то восприимчивость является средней из κ_{\perp} и κ_{\parallel} . Наилучшим образом «произвольное» направление поля реализуется в поликристаллах или порошковых образцах, где выражение для χ в случае материалов с кубической решеткой дается формулой

$$\chi = \frac{1}{3} \kappa_{\parallel} + \frac{2}{3} \kappa_{\perp}.$$

В рассматриваемом случае простого двухподрешеточного антиферромагнетика учитывалось обменное взаимодействие лишь соседних атомов разного сорта. Однако, кроме обменного взаимодействия типа AB , может иметь место и обменное взаимодействие типа AA и BB . Кроме того, решетку магнитных атомов не всегда можно разбить на подрешетки так, чтобы каждый атом одной подрешетки являлся ближайшим соседом атомов другой подрешетки. Таким исключением, например, является гранецентрированная решетка. Указанные обстоятельства учтены в обобщенной теории молекулярного поля, в которой решетка разбивается на подрешетки таким образом, чтобы каждый атом одной подрешетки не имел никаких взаимодействий со своими соседями в собственной подрешетке. Возможен и второй способ — решетка разбивается на две-три подрешетки, а в локальных молекулярных полях учитываются обменные взаимодействия различных типов.

Именно этот способ и применил Неель в теории нескомпенсированного антиферромагнетизма ($I_{0A} \neq I_{0B}$) или ферримагнетизма.

Теория ферримагнетизма Нееля

Рассмотрим вещество, в котором имеются два различных типа кристаллографических положений (A и B) для магнитных атомов. Тогда молекулярное поле, действующее на атом A со стороны его соседей B , можно выразить, согласно (9), как

$$H_{AB} = \frac{2Z_{AB}A_{AB}}{N_B g_A g_B \mu_B} \hat{I}_B = \gamma_{AB} \hat{I}_B, \quad (29)$$

где Z_{AB} — число соседей B атома A ; A_{AB} — обменный интеграл; N_B — число атомов B в решетке; g_A и g_B — факторы Ланде для атомов A и B соответственно.

Для молекулярных полей с учетом взаимодействий различных типов имеем:

$$\hat{H}_{AA} = \gamma_{AA} \hat{I}_A; \quad \hat{H}_{BB} = \gamma_{BB} \hat{I}_B;$$

$$\hat{H}_{AB} = \gamma_{AB} \hat{I}_B; \quad \hat{H}_{BA} = \gamma_{BA} \hat{I}_A.$$

где коэффициенты γ определяются согласно (29), причем $\gamma_{AB} = \gamma_{BA}$, но $\gamma_{AA} \neq \gamma_{BB}$, так как в противном случае подрешетки были бы эквивалентны.

Полные эффективные поля подрешеток A' и B равны:

$$\vec{H}_A = \vec{H}_0 + \gamma_{AA} \vec{I}_A - \gamma_{AB} \vec{I}_B; \quad (30)$$

$$\vec{H}_B = \vec{H}_0 - \gamma_{AB} \vec{I}_A - \gamma_{BB} \vec{I}_B. \quad (31)$$

Предполагаем, что $\gamma_{AB} > 0$, а знак минус перед γ_{AB} появляется за счет $A_{AB} < 0$; два других коэффициента γ_{AA} и γ_{BB} могут быть как положительными, так и отрицательными.

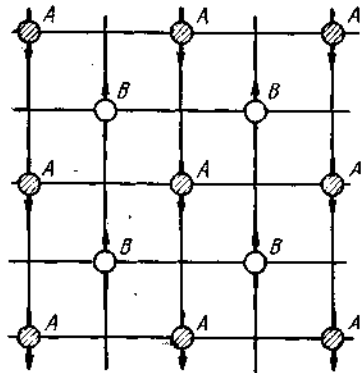


Рис. 19. Разложение плоской решетки на две неэквивалентные подрешетки в случае ферримагнетика

Если принять, что $|A_{AB}|$ значительно больше, чем $|A_{AA}|$ и $|A_{BB}|$, то в рассматриваемом случае решетка магнитных атомов разбивается на две неэквивалентные подрешетки, как схематически показано на рис. 19. Подрешетки намагничены антипараллельно, причем намагненность одной подрешетки больше, чем другой. Внутри этих подрешеток магнитные моменты атомов устанавливаются параллельно даже в том случае, если A_{AA} или A_{BB} отрицательны, так как $|A_{AB}| \gg |A_{AA}|$ и $|A_{BB}|$.

Если N — полное количество атомов, λ — доля магнитных атомов в положениях A , $\mu = 1 - \lambda$ — доля атомов в узлах B , то:

$$\frac{I_A}{I_{0A}} = \frac{I_A}{\lambda N g \mu_B S} = \sigma_A;$$

$$\frac{I_B}{I_{0B}} = \frac{I_B}{\mu N g \mu_B S} = \sigma_B.$$

Путем подстановки значений $\alpha = \gamma_{AA}/\gamma_{AB}$ и $\beta = \gamma_{BB}/\gamma_{AB}$ выражения (30) и (31) могут быть представлены в виде:

$$\vec{H}_A = \vec{H}_0 + N g \mu_B S \gamma_{AB} (\lambda \alpha \vec{\sigma}_A - \mu \vec{\sigma}_B); \quad (32)$$

$$\vec{H}_B = \vec{H}_0 + N g \mu_B S \gamma_{AB} (-\lambda \vec{\sigma}_A + \mu \vec{\sigma}_B), \quad (33)$$

а выражения для относительных намагненностей подрешеток будут иметь вид:

$$\sigma_A = B_s \left(\frac{g \mu_B S H_A}{kT} \right); \quad (34)$$

$$\sigma_B = B_s \left(\frac{g \mu_B S H_B}{kT} \right). \quad (35)$$

Используя приближение функции Бриллюэна при высоких температурах и выражения (32)–(35), можно найти парамагнитную восприимчивость отдельных подрешеток:

$$\kappa_A = \frac{c \lambda [T - c \gamma_{AB} (1 + \beta)]}{T^2 - c \gamma_{AB} (\lambda \alpha + \mu \beta) + \lambda \mu c^2 \gamma_{AB}^2 (\alpha \beta - 1)};$$

$$\kappa_B = \frac{c \mu [T - c \gamma_{AB} (1 + \beta)]}{T^2 - c \gamma_{AB} (\lambda \alpha + \mu \beta) + \lambda \mu c^2 \gamma_{AB}^2 (\alpha \beta - 1)},$$

а также полную парамагнитную восприимчивость ферримагнетика:

$$\kappa = \kappa_A + \kappa_B = \frac{c [T - \lambda \mu c \gamma_{AB} (\alpha + \beta)]}{T^2 - c \gamma_{AB} (\lambda \alpha + \mu \beta) + \lambda \mu c^2 \gamma_{AB}^2 (\alpha \beta - 1)}, \quad (36)$$

где c — постоянная Кюри для N атомов.

Неель показал, что зависимость κ^{-1} от T для ферримагнетиков является гиперболической и может быть представлена в виде

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{T - \theta}{C} - \frac{\varepsilon}{T - \theta'},$$

$$\theta = -c \gamma_{AB} \lambda \mu \left(2 - \frac{\alpha \lambda}{\mu} - \frac{\beta \mu}{\lambda} \right);$$

$$\theta' = c \gamma_{AB} \lambda \mu (2 + \alpha + \beta);$$

$$\varepsilon = c \gamma_{AB}^2 \lambda \mu [\lambda (1 + \alpha) - \mu (1 + \beta)]^2.$$

Гиперболическая зависимость Нееля показана на рис. 20. На получается вычитанием гиперболы $\varepsilon/(T - \theta')$ из прямой $(T - \theta)/C$. Температура Нееля при $\kappa^{-1} = 0$ определяется точкой пересечения этих кривых, θ определяется точкой пересечения прямой $(T - \theta)/C$ с осью температур, а ε численно равно заштрихованной площади на рис. 20, т. е.

$$\varepsilon = \frac{(T_N - \theta)(T_N - \theta')}{C}.$$

Если отождествить подрешетки и не учитывать взаимодействия между ними, т. е. положить $\lambda = \mu = 1/2$, $\alpha = \beta = 0$, то получится компенсированный антиферромагнетик. При этом $\varepsilon = 0$, $\theta = T_N$, кривая 3 сливается с прямой 1 (см. рис. 20).

Температура Нееля определяется из условия равенства нулю знаменателя выражения (36):

$$T_N = \frac{1}{2} c \gamma_{AB} [\lambda \alpha + \mu \beta \pm \sqrt{(\alpha \lambda - \beta \mu)^2 + 4 \lambda \mu}], \quad (37)$$

где знак минус перед корнем в этом выражении отбрасывается.

Рассмотрим температурную зависимость спонтанной намагниченности ферримagnetика при температуре ниже точки Нееля. Как следует из выражений (34) и (35), ход кривых спонтанной намагниченности зависит от величин λ , μ , β и α . Если в рассмотренном ранее случае скомпенсированного антиферромагнетика ($\lambda = \mu = 1/2$, $\alpha = \beta = 0$) спонтанные намагниченности подрешеток были равны и имели одинаковые температурные зависимости, то для ферримagnetика ход таких кривых зависит от соотношения величин λ , μ , α и β , при этом намагниченности подрешеток при абсолютном нуле неодинаковы из-за различия величин λ и μ .

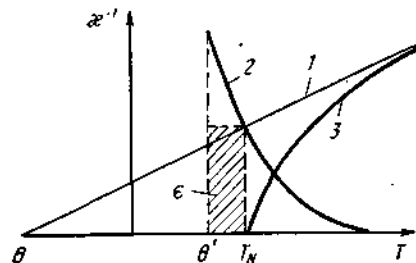


Рис. 20. Гипербола Нееля с геометрической интерпретацией параметров:
1 — прямая $(T - \theta)/C$; 2 — гипербола $\epsilon/(T - \theta')$; 3 — гипербола Нееля

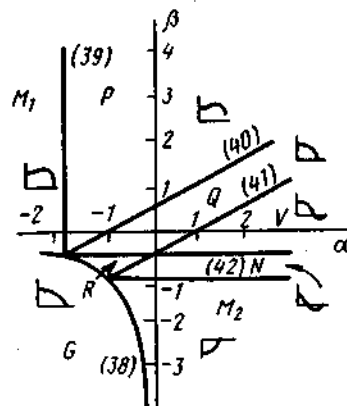


Рис. 21. Разделение плоскости $\alpha\beta$ на типы кривых Нееля (числа в скобках соответствуют номеру уравнения для граничных кривых)

Положим $\mu > \lambda$, тогда результирующая приведенная спонтанная намагниченность определяется выражением:

$$\sigma = \sigma_B \mu - \sigma_A \lambda.$$

Типы кривых $\sigma(T)$ удобно характеризовать некоторыми областями плоскости $\alpha\beta$, разделенными следующими граничными кривыми (рис. 21):

$$\alpha\beta = 1 \text{ (отрицательная ветвь)} \quad (38)$$

$$\alpha = -\frac{\mu}{\lambda}; \quad \beta = -\frac{\lambda}{\mu}; \quad (39)$$

$$\lambda(1 - \alpha) = \mu(1 - \beta); \quad (40)$$

$$\lambda(1 + \alpha) = \mu(1 + \beta); \quad (41)$$

$$\beta = -1. \quad (42)$$

Рассмотрим последовательно все упомянутые области.

Условия равенства нулю температуры Нееля, как можно видеть из (37), состоят в следующем: $\alpha < 0$, $\beta > 0$, $\alpha\beta = 1$. Следовательно, ниже отрицательной ветви гипербола $\alpha\beta = 1$ подрешетки

не имеют спонтанной намагниченности. Физический смысл этого утверждения состоит в том, что отрицательные взаимодействия внутри подрешеток и между подрешетками делают невозможным установление какого-либо магнитного упорядочения. В остальной части плоскости $\alpha\beta$ $T_N > 0$, и обе подрешетки при $T < T_N$ обладают спонтанной намагниченностью.

Рассмотрим выражение для эффективных полей при $H_0 = 0$, $\alpha = -\mu/\lambda$ и $\beta = \lambda/\mu$, принимая во внимание, что H_A направлено по $\vec{\sigma}_A$, а H_B — по $\vec{\sigma}_B$:

$$H_A = Ng\mu_B S \gamma_{AB} \mu (-\sigma_A + \sigma_B);$$

$$H_B = Ng\mu_B S \gamma_{AB} \lambda (\sigma_A - \sigma_B).$$

В этом случае решениями уравнений (34) и (35) при абсолютном нуле являются: 1) $\sigma_A < 1$; $\sigma_B = 1$; 2) $\sigma_A = 1$; $\sigma_B < 1$.

Таким образом, в области $\alpha \leq -\mu/\lambda$ и $\beta \leq -\lambda/\mu$ намагниченность одной из подрешеток при абсолютном нуле не достигает насыщения. Эти области лежат влево от прямой $\alpha = -\mu/\lambda$ и ниже прямой $\beta = -\lambda/\mu$. Заметим, что одновременно обе подрешетки не могут быть не полностью намагниченными, так как этот случай соответствует области, лежащей ниже отрицательной ветви гипербола $\alpha\beta = 1$.

В области вправо и выше от указанных прямых любая точка плоскости соответствует решению $\sigma_A = \sigma_B = 1$ при $T = 0$, т. е. обе подрешетки намагничены до насыщения.

Если точка плоскости $\alpha\beta$ лежит на прямой $\lambda(1 - \alpha) = \mu(1 - \beta)$, то $H_A = H_B$ и $\sigma_A = \sigma_B$ при любой температуре. Это можно показать, если приравнять (32) и (33), положив в них $\sigma_A = \sigma_B$. В области выше этой линии σ является монотонно возрастающей функцией (область P), в то время как ниже этой линии σ — при всех температурах монотонно уменьшающаяся функция от T (область Q на рис. 21). В обоих случаях $\lim_{T \rightarrow 0} \frac{d\sigma}{dT} = 0$. Вблизи

температуры Нееля σ имеет направление σ_B или σ_A в зависимости от того, положителен или отрицателен предел $d\sigma/dT$ при $T \rightarrow T_N$, который равен нулю на прямой $\lambda(1 + \alpha) = \mu(1 + \beta)$. Выше этой прямой σ в окрестности T_N направлена по σ_B , ниже — по σ_A ; соответственно отличаются и типы кривых. В области V и N результирующая намагниченность имеет точку компенсации, в которой $\sigma = 0$. Кривая типа N отличается от кривой типа V тем, что при абсолютном нуле в этом случае одна подрешетка намагничена не до насыщения.

В областях, где одна из подрешеток при абсолютном нуле не намагничена до насыщения, наблюдается положительный наклон σ (область M_1) и отрицательный наклон без точки компенсации (область R) и с точкой компенсации (область N).

Ниже линии $\beta = -1$ находится область M_2 , в которой $\sigma(T)$ аналогична $\sigma(T)$ в области M_1 , но значение $\sigma_B(0)$ становится вслед-

стие отрицательного $B-B$ взаимодействия столь мало, что σ остается параллельной σ_A при всех температурах. При этом точка компенсации исчезает. Зависимости $\sigma(T)$ в областях M_1 и M_2 имеют одинаковый вид — тип M .

Таким образом, в различных областях плоскости $\alpha\beta$ существуют несколько типов кривых $\sigma(T)$: M , P , Q , V , N , R и L . Типы кривых температурной зависимости самопроизвольной намагниченности I_s и обратной восприимчивости χ^{-1} представлены на рис. 22. Существование некоторых из этих типов по термодинамическим

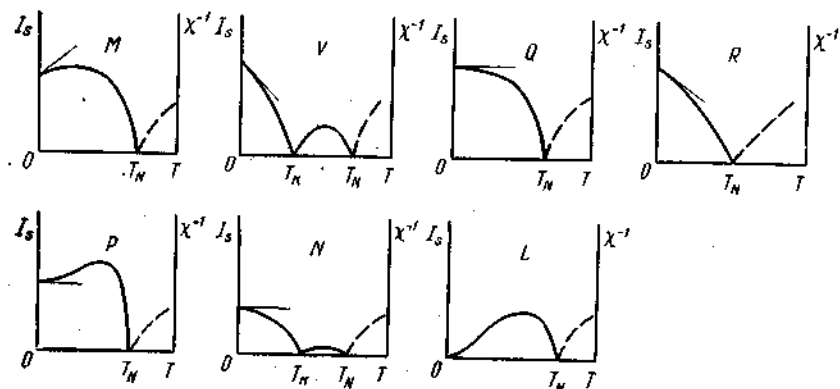


Рис. 22. Основные типы кривых $I_s(T)$ и $\chi^{-1}(T)$ в двухподрешеточной модели ферримagnetика;

T_N — температура Нееля; T_K — температура компенсации

соображениям в коллинеарной модели Нееля представляется маловероятным.

Яфет и Киттель предположили, что при наличии больших отрицательных взаимодействий внутри подрешеток может возникнуть неколлинеарное упорядочение. Например, подрешетка B разделяется на две подрешетки B_1 и B_2 , спонтанные намагниченности которых образуют угол меньше 180° . Такое расположение спинов приводит к появлению нескомпенсированного момента всей подрешетки B , который ориентируется антипараллельно намагниченности подрешетки A . Такие «треугольные» конфигурации вероятны в термодинамическом отношении вблизи абсолютного нуля, что подтверждает возможность существования всех упомянутых типов кривых $\sigma(T)$.

Теория ферримagnetизма Нееля удовлетворительно согласуется с экспериментом для ферритов со структурами шпинели и граната. В первом случае имеет место ферримagnetизм с двумя подрешетками, во втором — с тремя, причем, как и в других магнитных ионных кристаллах, обменное взаимодействие в ферритах представляет собой так называемое сверхобменное взаимодействие или косвенный обмен, так как между магнитными ионами различных подрешеток находятся немагнитные ионы кислорода.

Механизм обменного взаимодействия в ферритах

Магнитноактивные катионы переходных металлов в большинстве ферри- и антиферромагнетиков не являются ближайшими соседями. Между ними располагаются нейтральные в магнитном отношении ионы: O^{2-} , S^{2-} и др. Поэтому расстояние между соседними катионами в этом случае значительно больше, чем в ферромагнетиках. Например, в FeO расстояние между соседними ионами Fe^{2+} равно $4,28 \text{ \AA}$, а в чистом $\alpha-Fe$ всего $2,86 \text{ \AA}$. Тем не менее, температура Нееля в антиферромагнетиках и ферримagnetиках, определяемая обменной энергией, имеет тот же порядок величин, что и в металлических соединениях. Отсюда следует, что в обменном взаимодействии магнитноактивных ионов ионных кристаллов участвуют располагающиеся между катионами немагнитные анионы. Это явление было изучено Крамерсом, Андерсоном и Ван-Флеком.

Рассмотрим в качестве примера феррит никеля. Основными состояниями иона кислорода, как видно из рис. 23, а, являются $O^{2-} (2p^6)$; шесть $2p$ -электронов образуют три пары антипараллельных спинов. Основное состояние ионов никеля составляет $Ni^{2+} (3d^8)$. В основном состоянии ион кислорода имеет заполненную $2p$ -оболочку и, следовательно, диамагнитен. Предположим, что в возбужденном состоянии один из $2p$ -электронов иона кислорода, не переходя в $3s$ -оболочку, переходит в одну из $3d$ -оболочек соседнего иона никеля (рис. 23, б). Результирующий магнитный момент иона никеля в этом состоянии ($3d^9$) равен $1\mu_B$, результирующий магнитный момент иона кислорода также составляет $1\mu_B$. Причем магнитный момент парамагнитного (возбужденного) иона кислорода направлен параллельно магнитному моменту возбужденного иона никеля. Общее количество магнетонов Бора при указанном механизме перехода не изменяется, т. е. сила суперобменного взаимодействия зависит только от расстояния катиона и аниона и связана с геометрическим расположением ионов.

С увеличением расстояний $O-A$ и $O-B$ суперобменное взаимодействие резко убывает. В зависимости от угла AOB суперобменное взаимодействие достигает максимума, когда ионы A , B и ион кислорода лежат на одной прямой, т. е. при $\angle AOB = 180^\circ$, так как при этом перекрытие волновых функций максимально, а минимума — при $\angle AOB = 90^\circ$.

На рис. 24 приведено несколько примеров расположения ионов в шпинельной структуре. Случаи а, б и д показывают расположение в плоскости (110), случай в — расположение примерно в плоскости (100), а случай г — расположение примерно в плоскости (110). Отсюда можно заключить, что хотя в случаях б и г угол близок к 180° благодаря удаленности ионов друг от друга, такое расположение не является благоприятным для суперобменного взаимодействия. В случае в оба иона расположены близко, но обрзуемый угол почти равен 90° . В случае д неблагоприятными для

существования обменного взаимодействия являются как расстояния между ионами, так и образуемый между ними угол. Следовательно, можно сделать вывод, что суперобменное взаимодействие убывает в последовательности a, β, δ : $\angle AOB = 125^\circ$; $\angle BOB = 90^\circ$; $\angle AOA = 80^\circ$.

Таким образом, в ферритах наиболее сильным является $A-B$ взаимодействие, а наиболее слабым $A-A$ взаимодействие. Это подтверждает справедливость предположений Нееля о величине обменных взаимодействий различных типов.

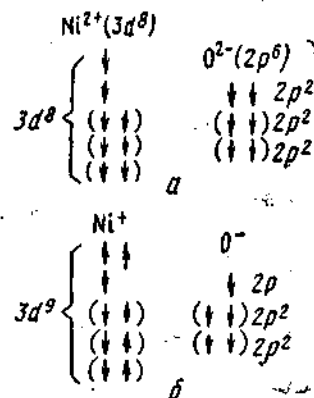


Рис. 23. Схема суперобменного взаимодействия ионов Ni^{2+} и O^{2-} : a — основное состояние; b — возбужденные состояния

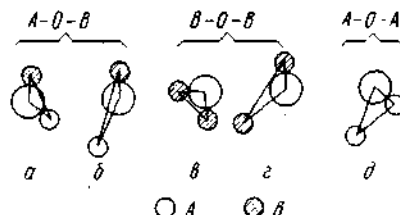


Рис. 24. Относительное расположение ионов металла и иона кислорода в структуре шпинели

Магнитные свойства твердых растворов ферритов

Рассмотрим магнитные свойства ферритов на примере ферритов со структурой шпинели.

Магнитный момент этих ферритов с формулой $MeFe_2O_4$ записывается в виде:

$$\mu_B = \mu_B - \mu_A,$$

где μ_B и μ_A — магнитные моменты соответственно B - и A -подрешеток.

Значения μ_B и μ_A для $MeFe_2O_4$ определяются в значительной степени распределением ионов Me^{2+} и Fe^{3+} по подрешеткам. В табл. 19 приведены экспериментальные и теоретические значения магнитных моментов на одну молекулу в магнетонах Бора для ряда простых ферритов (данные Смита и Вейна). Как видно, в целом наблюдается хорошее согласие теории с экспериментом. Имеющиеся в некоторых случаях расхождения между ними вызваны несколькими причинами. Во-первых, катионное распределение может не соответствовать принятому; во-вторых, магнитный момент иона может определяться не только спиновым магнитным моментом, но и орбитальным, когда последний не полностью «заморожен», как, например, в феррите кобальта; в-третьих, намагниченности подрешеток могут быть не строго антипараллельны, а составлять угол, отличный от 180° .

ТАБЛИЦА 19

Экспериментальные и теоретические значения магнитных моментов на молекулу при 0 К для некоторых ферритов со структурой шпинели (в магнетонах Бора)

| Феррит | Катионное распределение | | μ_A | μ_B | Магнитный момент на молекулу | |
|-----------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------|---------|------------------------------|-------------|
| | ионы в A -узлах | ионы в B -узлах | | | теория | эксперимент |
| $MnFe_2O_4$ | $Fe_{0,2}^{3+} + Mn_{0,8}^{2+}$ | $Mn_{0,2}^{2+} + Fe_{1,8}^{3+}$ | 5 | 5+5 | 5 | 4,6 |
| $FeFe_2O_4$ | Fe^{3+} | $Fe^{2+} + Fe^{3+}$ | 5 | 4+5 | 4 | 4,1 |
| $CoFe_2O_4$ | Fe^{3+} | $Co^{2+} + Fe^{3+}$ | 5 | 3+5 | 3 | 3,7 |
| $NiFe_2O_4$ | Fe^{3+} | $Ni^{2+} + Fe^{3+}$ | 5 | 2+5 | 2 | 2,3 |
| $CuFe_2O_4$ | Fe^{3+} | $Cu^{2+} + Fe^{3+}$ | 5 | 1+5 | 1 | 1,3 |
| $MgFe_2O_4$ | Fe^{3+} | $Mg^{2+} + Fe^{3+}$ | 5 | 0+5 | 0 | 1,1 |
| $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$ | Fe^{3+} | $Li_{0,5}^{+} + Fe_{1,5}^{3+}$ | 5 | 0+7,5 | 2,5 | 2,6 |
| $ZnFe_2O_4$ | Zn^{2+} | Fe_2^{3+} | 0 | 5-5 | 0 | 0 |

Типичные для ферритов закономерности можно рассмотреть на примере твердых растворов $Zn_x^{2+}Me_{1-x}^{2+}Fe_2^{3+}O_4$, где $Me^{2+} = Cu^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}$ и др.

Согласно модели Нееля, при замещении ионов Me^{2+} ионами Zn^{2+} , стремящимися занять тетраэдрические положения (A -положения), магнитный момент молекулы должен линейно увеличиваться, достигая значения 10 при $x = 1$. Однако уже начиная с $x = 0,3 \div 0,4$, наблюдается отклонение экспериментальных значений от линейной зависимости. Это объясняется тем, что по мере увеличения x величина AB -взаимодействия уменьшается, а отрицательное BB -взаимодействие увеличивается. Подрешетка B разбивается на новые подрешетки, намагниченности которых составляют угол, отличный от 0 или 180° . При $x = 1$ решетка B разбивается на две антипараллельно намагниченных подрешетки, так что общий магнитный момент равен нулю.

Для всех простых ферритов со структурой шпинели характерны температурные зависимости намагниченности типа Q или R . Для твердых растворов ферритов температурная зависимость намагниченности может соответствовать кривым других видов. Например, для $Li_{0,5}Sr_xFe_{2,5-x}O_4$, начиная с $x = 1$, на этих кривых наблюдается точка компенсации.

Форма обычных кривых типов R или Q для ферритов зависит от соотношения молекулярных полей подрешеток. Если молекулярное поле A -подрешетки превышает молекулярное поле B -подрешетки, то зависимость $1/I_\infty$ от T/T_c для A -подрешетки соответствует более выпуклым кривым, чем для случая B -подре-

шетки, соответствующая зависимость суммарной намагниченности имеет менее выпуклую форму, чем для ферромагнетиков.

Таким образом, чем больше отношение H_A/H_B , тем менее выпукла кривая зависимости $I/I_\infty = f(T/T_c)$.

На рис. 25 даны примеры этих зависимостей для ферритов марганца и никеля, а также твердых растворов $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ и $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$. Если пренебречь обменным взаимодействием

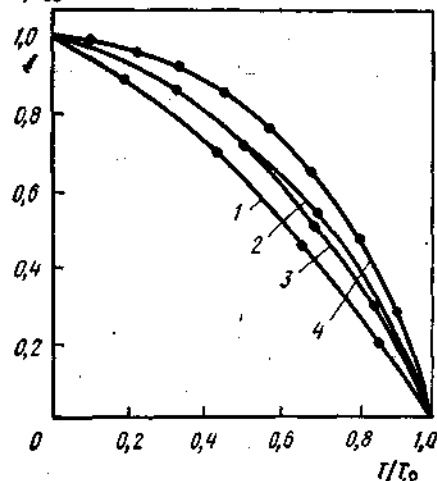


Рис. 25. Зависимость относительной намагниченности от T/T_c для ферритов $Zn_xMe_{1-x}Fe_2O_4$:

1 — $Me = Mn$, $x = 0,5$; 2 — $Me = Mn$, $x = 0$; 3 — $Me = Ni$, $x = 0,5$; 4 — $Me = Ni$, $x = 0$

внутри каждой подрешетки, считая, что $\alpha = \beta = 0$, и рассчитать отношение $H_A/H_B \approx I_B/I_A$, то, исходя из известного катионного распределения, в рассматриваемом случае получим для некоторых ферритов следующие значения H_A/H_B : $MnFe_2O_4$ — 2; $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ — 4; $NiFe_2O_4$ — 1,4; $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ — 3,4.

Из сопоставления этих данных с характером кривых на рис. 25 видно, что наибольшему отношению H_A/H_B (Mn — Zn -феррит) соответствует кривая с наименьшей выпуклостью и, наоборот, наименьшему отношению H_A/H_B (Ni -феррит) отвечает кривая с наибольшей выпуклостью.

В то же время, как следует из рис. 25, Mn - и Ni - Zn -ферриты должны были бы иметь примерно одинаковые отношения H_A/H_B . Поскольку расчет этого не подтверждает, следует сделать вывод о том, что коэффициентами α и β пренебрегать нельзя и что даже незначительное изменение состава может привести к существенному изменению молекулярных полей H_A и H_B :

$$H_A = \gamma_{AB}(\alpha I_A - I_B);$$

$$H_B = \gamma_{AB}(-I_A + \beta I_B).$$

В общем случае наличие отличной от нуля положительной величины α должно приводить к увеличению выпуклости кривой $I/I_\infty = f(T/T_c)$, а наличие отличной от нуля положительной величины β — к обратному эффекту. Однако значения определенных из измерений парамагнитной восприимчивости коэффициентов молекулярных полей в ряде случаев не отвечают этому положению.

В феррогранатах с формулой $R_3Fe_5O_{12}$ ионы Fe^{3+} находятся в тетраэдрической (d) и октаэдрической (a) подрешетках, а ион

ТАБЛИЦА 20

Магнитные свойства феррогранатов $R_3Fe_5O_{12}$

| Характеризующий элемент R | Точка Кюри, К | Точка компенсации, К | Магнитный момент, магнетоны Бора | |
|---------------------------|---------------|----------------------|----------------------------------|-------------|
| | | | теория | эксперимент |
| Gd | 564 | 290 | 32 | 28,8—30,3 |
| Tb | 568 | 246 | 26 | 28,3—31,4 |
| Dy | 563 | 220 | 20 | 29,6—32,5 |
| Ho | 567 | 136 | 14 | 24,7—27,5 |
| Er | 556 | 84 | 8 | 18,7—21,3 |
| Tm | 549 | 4÷20 | 2 | 2,0 |
| Yb | 548 | Нет | 4 | 0—0,3 |
| Lu | 549 | » | 10 | 8,3 |
| Y | 560 | » | 10 | 9,4—9,7 |

иттрия или редкоземельного элемента R^{3+} — в додекаэдрической (c) подрешетке, причем взаимодействие Fe — R значительно слабее взаимодействия Fe — Fe . Это приводит к такому типу ферромагнитного упорядочения, при котором подрешетки Fe намагничены антипараллельно друг другу, а подрешетка R — антипараллельно результирующей намагниченности подрешеток железа. Магнитный момент на одну формульную единицу феррограната $3R_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$ в этом случае равен:

$$\mu_B = |\mu_d - \mu_a - \mu_c| = |6\mu(Fe) - 4\mu(Fe) - 6\mu(R)| = 10 - 6\mu(R).$$

На основе экспериментальных данных о температурных зависимостях намагниченности насыщения ферритов—гранатов можно сделать следующее заключение:

- 1) для большинства феррогранатов (за исключением ферритов иттрия, самария, европия) наблюдаются точки компенсации T_k ;
- 2) все моноферриты со структурой граната имеют примерно одну и ту же точку Кюри; в то же время магнитный момент и значение температуры компенсации меняются в сравнительно широких пределах (табл. 20).

В некоторых феррогранатах две подрешетки, содержащие ионы железа, благодаря сильному обменному взаимодействию можно представить (в области низких температур) как одну подрешетку. Поэтому условно можно предположить, что феррогранаты содержат две подрешетки, одна из которых («редкоземельная») имеет при 0 К большой магнитный момент и характеризуется слабым обменным взаимодействием, а вторая («железная») — меньший магнитный момент и характеризуется сильным обменным взаимодействием. В этом случае благодаря «размытию» хода зависимости $\sigma(T)$ для «редкоземельной» подрешетки существует большая вероятность возникновения точки компенсации даже при низких температурах, что и наблюдается на опыте (см. табл. 20).

Близкие значения температуры Кюри феррогранатов объясняются решающим влиянием на их магнитные свойства распределения ионов Fe^{3+} между подрешетками a и d . Последнее у феррогранатов с различными характеризующими металлами почти одинаково.

Относительно хорошее согласие теоретических и экспериментальных значений магнитных моментов (см. табл. 20) наблюдается для ряда феррогранатов.



Рис. 26. Зависимость n_B феррогранатов иттрия $(\text{Me}_2\text{O}_3)_x \cdot 3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3)_{5-x}$ (при 0 К) от содержания ионов Al^{3+} (а), Ga^{3+} и Cr^{3+} (б); 1 — экспериментальные кривые; 2 — теоретические кривые, полученные в предположении, что ионы Al^{3+} и Ga^{3+} занимают исключительно d -положения, а ионы Cr^{3+} — a -положения

При замещении ионов железа в феррогранатах немагнитными ионами Me^{2+} результирующий магнитный момент может увеличиваться или уменьшаться в зависимости от того, какие положения (d или a) занимают немагнитные ионы. Если, например, в феррогранате иттрия ионы Fe^{3+} замещать трехвалентными немагнитными ионами, которые имеют тенденцию занимать тетраэдрические положения (d -подрешетку), то это должно привести к уменьшению результирующей намагниченности.

Изменение магнитного момента на молекулу в зависимости от x для $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3)_{5-x} (\text{Me}_2\text{O}_3)_x$ [принимая во внимание, что $\mu(\text{Y}) = 0$] можно представить как

$$n_B = 10(1 - x). \quad (43)$$

Если же в феррогранате иттрия замещать ионы Fe^{3+} трехвалентными немагнитными ионами, имеющими тенденцию занимать a -положения, то следует ожидать увеличения результирующей намагниченности. В этом случае магнитный момент на молекулу $3\text{Y}_2\text{O}_3(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{5-x} (\text{Me}_2\text{O}_3)_x$ равен

$$n_B = 10(1 + x). \quad (44)$$

Если же ионы Me^{3+} являются магнитными, то в выражениях (43) или (44) следует учитывать их магнитный момент. Например,

в случае иона Cr^{3+} ($\mu_{\text{Cr}^{3+}} = 3\mu_B$), занимающего B -положения, выражение для n_B принимает вид:

$$n_B = 2(5 + 2x).$$

На рис. 26 представлены экспериментальные зависимости n_B от содержания замещающих ионов Al^{3+} , Ga^{3+} , Cr^{3+} . Теоретические значения n_B вычислены, исходя из указанных выше положений. Как видно из рис. 26, экспериментальные и теоретические зависимости совпадают лишь в области малых x . В случае ионов Al^{3+} и Ga^{3+} это указывает на то, что эти ионы могут занимать, кроме d -положений, еще и a -положения. В случае же ионов Cr^{3+} резкое уменьшение магнитного момента, начиная с $x = 0,4$, объясняется появлением фазы YCrO_3 .

Аналогичные явления наблюдаются и при замещении ионов в «редкоземельной» подрешетке. На рис. 27 представлены зависимости магнитного момента для гранатов $\text{Gd}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Видно, что введение ионов Gd^{3+} в решетку иттриевого феррита приводит к появлению кривых типа L и M . Это обусловлено тем, что присутствие ионов Gd^{3+} в c -подрешетке приводит к появлению магнитного момента, направленного противоположно магнитному моменту, создаваемому d - и a -подрешетками.

4. МАГНИТНАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ И МАГНИТОСТРИКЦИЯ

При намагничивании ферромагнетика вдоль различных кристаллографических направлений наблюдается анизотропия намагниченности (рис. 28). В связи с этим вводят понятие энергии магнитной кристаллографической анизотропии E_k , которая равна работе на единицу объема, необходимой для поворота вектора намагниченности \vec{I}_s из направления легкого намагничивания в направлении трудного намагничивания.

Как известно из квантовой механики теории ферромагнетизма, в твердом теле при наличии расщепления внутрискристаллическим полем энергетических состояний существует эффект магнитного характера — взаимодействие спинового магнитного момента электрона с его орбитальным магнитным моментом. Это так называемое спин-орбитальное взаимодействие, энергия которого равна

$$E_{c.o.} = \lambda_{c.o.} \vec{L} \vec{S},$$

где $\lambda_{c.o.}$ — коэффициент (для переходных металлов группы железа $\lambda_{c.o.} = 10^{-13}$); \vec{L} — орбитальный момент количества движения.

Спин-орбитальное взаимодействие заключается в появлении дополнительного орбитального момента, равного $\pm (\lambda_{c.o.}/\Delta E) \hbar$ (при неизменной ориентации спина). В результате появления этого момента полный орбитальный момент количества движения стано-

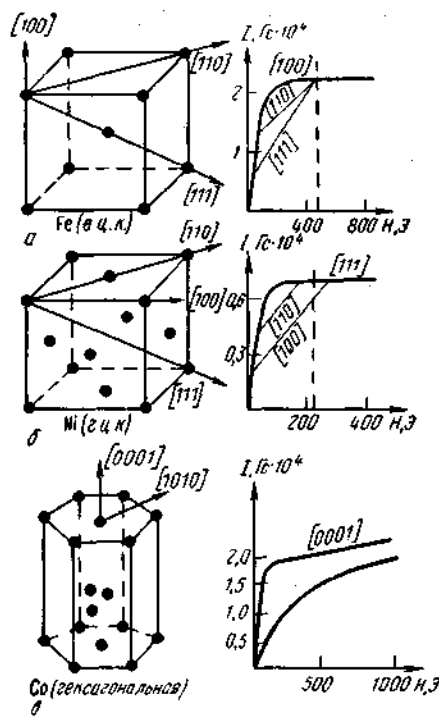


Рис. 28. Кривые намагничивания монокристаллов Fe, Ni и Co вдоль основных кристаллографических направлений

вится отличным от нуля и распределение зарядов приобретает анизотропный характер, зависящий от направления спина.

Обменное взаимодействие также приобретает анизотропный характер. Но это не является единственной причиной магнитной анизотропии. Проведенные расчеты показывают, что вклад от анизотропии обменного взаимодействия в энергию магнитной кристаллографической анизотропии составляет только 10—15% от экспериментально наблюдаемой величины. Основной же вклад вносит взаимодействие, обусловленное связью спина иона с внутрикристаллическим полем, т. е. спин-решеточной связью.

Выражение для энергии E_k можно разложить в ряд по направляющим косинусам углов между I_s и основными кристаллографическими направлениями решетки:

$$E_k = B_0 + B_1(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3) + B_2(\alpha_1\alpha_2 + \alpha_2\alpha_3 + \alpha_3\alpha_1) + B_3(\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2) + B_4(\alpha_1\alpha_2^2 + \alpha_1\alpha_3^2 + \alpha_2\alpha_1^2 + \alpha_2\alpha_3^2 + \alpha_3\alpha_1^2 + \alpha_3\alpha_2^2) + B_5(\alpha_1^4 + \alpha_2^4 + \alpha_3^4) + B_6(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + \dots, \quad (45)$$

где B_i — постоянные; α_j — направляющие косинусы; $j = 1, 2, 3$.

Учитывая четность эффекта намагничивания, а также соотношения между направляющими косинусами углов

$$(\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2) = 1 = (\alpha_1^4 + \alpha_2^4 + \alpha_3^4)^2 = (\alpha_1^4 + \alpha_2^4 + \alpha_3^4) + 2(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2),$$

выражение (45) можно представить в виде:

$$E_k = k_0 + k_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + k_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2.$$

Это уравнение описывает энергию магнитной кристаллографической анизотропии ферромагнетика с недеформированной кубической

ТАБЛИЦА 21

Константы магнитной кристаллографической анизотропии для некоторых ферро- и ферримагнетиков

| Материал | Константы анизотропии, эрг/см ³ | | Структура | Направление легкого намагничивания | |
|--|--|------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| | k_1 | k_2 | | кристаллографическое | число осей легкого намагничивания |
| Fe | $4 \cdot 10^5$ $-3 \cdot 10^4$ | $1,5 \cdot 10^5$ $5 \cdot 10^4$ | О. ц. к. Г. ц. к. | 100 111 | 3 4 |
| Co | $4 \cdot 10^5$ | $2 \cdot 10^6$ | Гексагональная | 0001 | 1 |
| Fe + 4% Si | $3 \cdot 10^5$ | — | О. ц. к. | 100 | 3 |
| Fe ₃ O ₄ | $(8,5 \pm 10) \times 10^4$ | $-2,8 \cdot 10^5$ | Шпинель | 111 | 4 |
| CoFe ₂ O ₄ | $1,8 \cdot 10^4$ | — | » | 100 | 3 |
| MnFe ₂ O ₄ | $-2,8 \cdot 10^4$ | $-1,9 \cdot 10^5$ | » | — | — |
| NiFe ₂ O ₄ | $-5 \cdot 10^4$ | $2 \cdot 10^4$ | » | — | — |
| CuFe ₂ O ₄ | $-6 \cdot 10^4$ | — | » | — | — |
| BaFe ₁₂ C ₁₉ | $3,3 \cdot 10^6$ | — | Гексагональная (типа магнетоплюмбита) | 0001 | 1 |
| Y ₃ Fe ₅ O ₁₂ | $6 \cdot 10^3$ | $\rightarrow 0$ | Гранат | 0001 | 1 |

ческой решеткой. k_0, k_1, k_2 — константы кристаллографической анизотропии.

Для гексагональных кристаллов энергия E_k выражается формулой:

$$E_k = k_1 \sin^2 \theta + k_2 \sin^4 \theta,$$

где θ — угол между вектором I_s и гексагональной осью.

Константы магнитной кристаллографической анизотропии некоторых ферромагнетиков и ферритов приведены в табл. 21. Различные ферриты имеют неодинаковые по величине и знаку константы кристаллографической анизотропии, что широко используется для получения заданных свойств ферритов введением в них различных добавок.

С магнитной кристаллографической анизотропией тесно связано явление магнитострикции, которое заключается в изменении линейных размеров и объема ферромагнетика при его намагничивании.

Рассмотрим однодоменный ферромагнитный кристалл сферической формы. При его охлаждении ниже точки Кюри благодаря возникновению обменного взаимодействия шар оказывается спонтанно намагниченным. Это приводит к увеличению его полной

энергии, уменьшить которую можно лишь изменением расстояний между атомами.

Вследствие анизотропии намагниченности решетка ферромагнетика деформируется по-разному в различных кристаллографических направлениях, т. е. ферромагнитный шар должен перейти в эллипсоид, причем его длинная ось совпадает с осью легкого намагничивания (о. л. н.) ферромагнетика, а степень эллиптичности связана с симметрией кристалла.

Рассмотрим изменение линейных размеров такого сферического однодоменного образца. Пусть \vec{r} — радиус сферы при $T > T_c$, u — смещение конца этого радиуса при $T < T_c$, причем $u = a_{ij}r$, где a_{ij} — тензор второго ранга, являющийся функцией направления легкого намагничивания домена. После стрикции каждая точка образца будет определяться вектором $\vec{r} + \vec{u} = \vec{r}'$. Относительное удлинение (укорочение):

$$\lambda_i = \pm \Delta r / r \quad (46)$$

представляет собой спонтанную магнитострикцию ферромагнитного кристалла в данном направлении i . Если \vec{r} — единичный вектор, то уравнение (46) можно представить в виде:

$$\lambda_i = |\vec{r}'| - |\vec{r}| = \sqrt{(r_1 + u_1)^2 + (r_2 + u_2)^2 + (r_3 + u_3)^2} - \sqrt{r_1^2 + r_2^2 + r_3^2}.$$

Это выражение можно разложить в ряд Тейлора. Пренебрегая высшими степенями u_i и r_i , получим:

$$\lambda = u_1 r_1 + u_2 r_2 + u_3 r_3,$$

где

$$u_1 = a_{11}r_1 + a_{12}r_2 + a_{13}r_3;$$

$$u_2 = a_{21}r_1 + a_{22}r_2 + a_{23}r_3;$$

$$u_3 = a_{31}r_1 + a_{32}r_2 + a_{33}r_3.$$

Для кубического ферромагнетика с учетом четности эффекта магнитострикции ($a_{ij} = a_{ji}$) получим

$$\lambda_i = a_0 + a_1 (\alpha_i^2 r_1^2 + \alpha_i^2 r_2^2 + \alpha_i^2 r_3^2) + 2a_2 (\alpha_1 \alpha_2 r_1 r_2 + \alpha_2 \alpha_3 r_2 r_3 + \alpha_1 \alpha_3 r_3 r_1), \quad (47)$$

где координаты a_0 , a_1 и a_2 определяются из следующих соотношений:

$$a_{ii} = a_0 + a_1 r_i^2;$$

$$a_{ij} = a_2 \alpha_i \alpha_j.$$

Уравнение (47) описывает спонтанную магнитострикцию однодоменного ферромагнетика в любом направлении, так как характеризует направление спонтанной намагниченности, а r_i — выбранное направление.

В случае многодоменного сферического монокристалла, если домены имеют три направления легкого намагничивания $[100]$, $[010]$ и $[001]$, при $T < T_c$ каждый домен приобретает спонтанную намагниченность вдоль одного из этих направлений и стрикционно деформируется. Однако при этом весь многодоменный образец изменяет лишь свой радиус, а форма его не изменяется. Это обусловлено тем, что усредненная по всем доменам спонтанная магнитострикция не зависит от направления:

$$\lambda_{cp} = a_0 + 1/3 a_1.$$

В состоянии насыщения рассматриваемый многодоменный образец будет как бы однодоменным. При этом наблюдается явление магнитострикции насыщения:

$$\lambda_s = \lambda_i - \lambda_{cp} = a_1 \left(\alpha_i^2 r_1^2 + \alpha_i^2 r_2^2 + \alpha_i^2 r_3^2 - \frac{1}{3} \right) + 2a_2 (\alpha_1 \alpha_2 r_1 r_2 + \alpha_2 \alpha_3 r_2 r_3 + \alpha_3 \alpha_1 r_3 r_1), \quad (48)$$

где α_i — направляющие косинусы вектора; r_i — направляющие косинусы магнитострикции насыщения.

При намагничивании кристалла внешним магнитным полем последовательно вдоль направлений $[100]$ и $[111]$ величина магнитострикции вдоль этих направлений (продольная магнитострикция — изменение размеров в направлении приложенного поля) будет равна:

$$\lambda_{[100]} = \frac{2}{3} a_1; \quad \lambda_{[111]} = \frac{2}{3} a_3.$$

Формулу (48) можно представить следующим образом:

$$\lambda_s = \frac{3}{2} \lambda_{[100]} \left(\alpha_i^2 r_1^2 + \alpha_i^2 r_2^2 + \alpha_i^2 r_3^2 - \frac{1}{3} \right) + 3 \lambda_{[111]} (\alpha_1 \alpha_2 r_1 r_2 + \alpha_2 \alpha_3 r_2 r_3 + \alpha_3 \alpha_1 r_3 r_1).$$

Можно показать, что величина продольной магнитострикции вдоль произвольного направления равна

$$\lambda = \lambda_{[100]} + 3 (\lambda_{[111]} - \lambda_{[100]}) (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2).$$

В недеформированном и нетекстурованном поликристаллическом образце величина продольной магнитострикции представляется соотношением:

$$\lambda = \frac{2}{5} \lambda_{[100]} + \frac{3}{5} \lambda_{[111]}.$$

Квантовомеханический расчет, проведенный Вонсовским в приближении диполь-дипольного взаимодействия электронных спинов, дает следующие выражения для констант продольной магнитострикции:

$$\lambda_{[100]} = S \frac{I_S^2}{C_{22}}; \quad \lambda_{[111]} = P \frac{I_S^2}{C_{33}},$$

где S и P — постоянные, которые определяются типом решетки и зависят от электронной структуры входящих в нее ионов; C_{22} и C_{33} — модули упругости.

5. ДОМЕННАЯ СТРУКТУРА ФЕРРОМАГНЕТИКОВ

Плоские магнитные домены

Образование доменов определяется совместным влиянием различных видов энергии: обменной, магнитной кристаллографической анизотропии, упругой и магнитоупругой энергии, а также магнитостатической энергии, связанной с размагничивающими полями. В результате образования доменной структуры энергия кристалла, определяемая суммой перечисленных видов энергий, должна быть минимальна.

Принцип образования доменной структуры можно уяснить из рис. 29. Если бы весь образец был намагничен вдоль одного направления (рис. 29, а), то он обладал бы сильным внешним размагничивающим полем. Поэтому энергетически более выгодно разделение такого кристалла на несколько доменов, причем так,

чтобы соседние домены были намагничены антипараллельно (рис. 29, б и в). При этом энергия размагничивающего поля уменьшается.

В большинстве случаев в кристаллах реализуется замкнутая конфигурация доменов, так как весь магнитный поток замыкается внутри кристалла и магнитная энергия становится равной нулю (рис. 29, г и д). Несмотря на то, что в этом случае возрастает энергия магнитной кристаллографической анизотропии и упругой деформации, такая доменная структура является энергетически наиболее выгодной.

Возникновение доменных границ обусловлено плавным

изменением намагниченности соседних доменов. В случае резкого поворота в пределах одной атомной плоскости вектора спонтанной намагниченности \vec{I}_s , обменная энергия значительно увеличивается. Она будет тем меньше, чем более плавно совершается поворот вектора \vec{I}_s . Следует отметить, что магнитостатическая энергия возникает, если при повороте \vec{I}_s ее нормальная составляющая остается постоянной. Обычно именно этот случай соответствует минимуму полной энергии.

Энергия обменного взаимодействия между двумя спинами равна:

$$W = -2 \sum_{ij} A_{ij} S_i S_j \cos \varphi = +2 A_{ij} S^2.$$

Плотность обменной энергии для кристалла с постоянной решеткой a при скачкообразном изменении намагниченности в одной атомной плоскости равна:

$$f_{обм} = AS^2/a^2. \quad (49)$$

Если же изменение происходит плавно, захватывая большое количество атомных плоскостей, то плотность обменной энергии равна:

$$f_{обм} = A_{ij} S^2 \frac{\pi^2}{a\delta}, \quad (50)$$

где δ — толщина переходного слоя.

Из сравнения (49) и (50) следует, что в случае поворота вектора намагниченности в пределах большого числа атомных плоскостей плотность обменной энергии в $\delta/\pi^2 a$ раза меньше, чем в случае поворота вектора \vec{I}_s в пределах одной атомной плоскости. Из (50) также следует, что чем толще переходный слой, тем меньше обменная энергия. Однако беспредельное размывание границы лимитируется энергией магнитной анизотропии, увеличение которой обусловлено отклонением спинов на все более увеличивающийся угол от направления легкого намагничивания (н. л. н.) по мере роста количества атомных плоскостей. Энергия магнитной анизотропии пропорциональна толщине границы δ .

Рассмотрим границу, параллельную грани $\{100\}$ простой кубической решетки и разделяющую домены, намагниченные антипараллельно (так называемую 180-градусную доменную границу).

Плотность энергии на единицу поверхности состоит из двух слагаемых:

$$f_{гран} = f_{обм} + f_{аннз}.$$

Граничная плотность энергии анизотропии по величине равна произведению константы анизотропии и объема:

$$f_{аннз} \approx k\delta a^3. \quad (51)$$

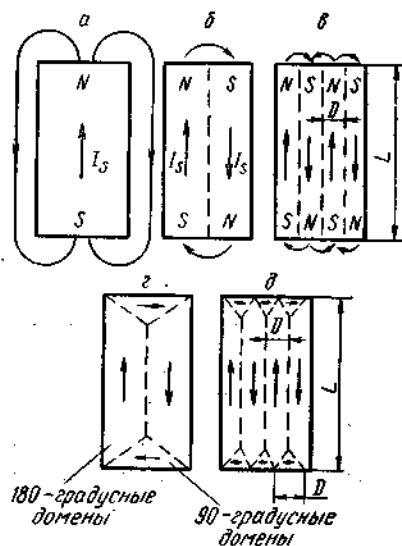


Рис. 29. Возможные варианты доменной структуры ферромагнетиков

Полная плотность энергии границы с учетом (50) и (51) будет равна:

$$f_{\text{гран}} = f_{\text{обм}} + f_{\text{аниз}} \approx \frac{\pi^2 AS^2}{\delta a} + k_1 \delta a^2. \quad (52)$$

Выражение (52) минимально относительно δ , когда $\frac{df_{\text{гран}}}{d\delta} = 0$, т. е.

$$-\frac{\pi^2 AS^2}{a\delta^2} + k_1 a^2 = 0.$$

$$\text{Отсюда } \delta = \left(\frac{\pi^2 AS^2}{k_1 a^3} \right)^{1/2},$$

т. е. толщина доменной стенки, определенная в атомных расстояниях, пропорциональна корню из отношения обменного интеграла к константе анизотропии.

Кроме рассмотренного типа 180-градусных доменных границ, в реальных ферромагнетиках встречаются также 90-градусные доменные границы, разделяющие два домена, векторы \vec{I} , которых взаимно перпендикулярны. Все изложенное выше относительно 180-градусных доменных стенок справедливо и для 90-градусных.

Определим оптимальную ширину домена в случае замкнутой доменной структуры, в которой реализуется условие непрерывности нормальной составляющей намагниченности на всех границах доменов (рис. 29, д). В этом случае граничная энергия будет равна:

$$W_{\text{гран}} = f_{\text{гран}} L/D,$$

где D — ширина домена; L — длина домена.

Для такой структуры магнитная энергия равна нулю, а энергия анизотропии отлична от нуля (если кристалл одноосный), так как намагниченность в призматических доменах ориентирована вдоль направления трудного намагничивания. Объемная плотность энергии анизотропии равна k_1 . На единицу площади поверхности кристалла объема замыкающего домена приходится энергия:

$$W_{\text{аниз}} = k_1 D/2.$$

Тогда полная энергия на единицу площади равна:

$$W = W_{\text{гран}} + W_{\text{аниз}} = f_{\text{гран}} L/D + k_1 D/2.$$

Из условий минимума полной энергии имеем

$$D = (2f_{\text{гран}} L/k)^{1/2}.$$

Рассматривая идеальный кристалл, следует отметить, что при достаточно большой толщине кристалла объем призматических замыкающих доменов возрастает, а вместе с тем возрастает

и энергия анизотропии. В этом случае энергетически выгодно уменьшение поверхности доменов. При этом энергия анизотропии уменьшается, так как уменьшается объем замыкающих доменов, намагниченных перпендикулярно н. л. н., а зависимость ширины доменов D от толщины L изменяется от $D \sim (L)^{1/2}$ до $D \sim (L)^{3/2}$.

При еще больших толщинах кристалла энергетически выгодной становится не слоистая доменная структура, а игольчатая или нитевидная.

Для случая поликристаллических ферромагнетиков вследствие статического распределения кристаллитов многие их свойства могут быть получены усреднением соответствующих свойств монокристаллов по всем направлениям с учетом «нелинейного» магнитного взаимодействия различных зерен поликристалла.

Следует отметить, что в случае большой степени преимущественной ориентации (текстуры) доменная структура поликристалла будет приближаться к доменной структуре монокристалла. В изотропном поликристалле каждый кристаллит будет вести себя как монокристалл, изолированный от соседних кристаллитов.

В то же время случай, когда в состав домена входит несколько зерен, как правило, трудно реализовать даже при большой степени ориентации (текстуры).

Неель, рассматривая характер структуры доменной структуры вокруг полостей немагнитных включений в ферромагнетиках, показал, что в этом случае наблюдается значительный прирост магнитной энергии вследствие возникновения противоположных магнитных полюсов вокруг полости или включения. Образование локальной доменной структуры (рис. 30, а) способствует уменьшению магнитной энергии и приводит к распределению магнитных полюсов вдоль искривленной части границы. Однако по мере удлинения домена возрастает граничная энергия, поэтому вокруг полости или включения создается доменная структура, для которой сумма этих двух энергий минимальна (рис. 30, б и в). В случае б локальные размагничивающие поля не устраняются полностью, так как на границах, которые не строго параллельны друг другу, всегда присутствует некоторое количество магнитных полюсов. На 180-градусной доменной границе (рис. 30, в) полюсы не возникают и локальные магнитные поля полностью отсутствуют.

Цилиндрические магнитные домены

В последнее время было обнаружено существование в тонких пластинках или пленках ферритов доменов круговой формы, получивших название цилиндрических доменов. Рассмотрим условия

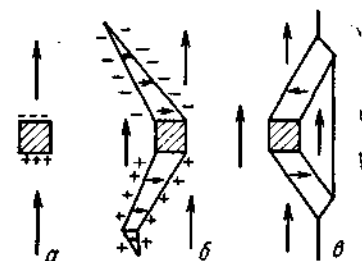


Рис. 30. Схема образования локальной доменной структуры вокруг полости или немагнитного включения (а) и виды локальной доменной структуры (б, в)

возникновения цилиндрических доменных структур и перспективы их технического применения.

Как известно, полосовая доменная структура соответствует высокому значению поля анизотропии — минимуму полной энергии, состоящей из магнитостатической энергии и энергии доменных стенок. Во внешнем магнитном поле происходит изменение полосовой доменной структуры и появление в тонкой ферритовой пластинке цилиндрических доменов (рис. 31). Полная энергия

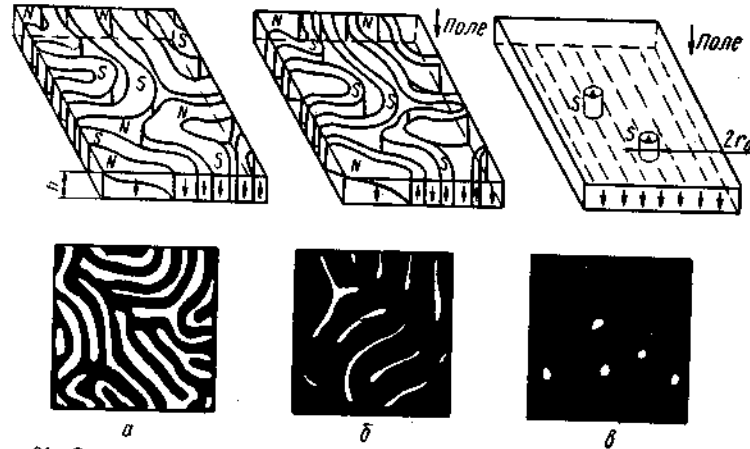


Рис. 31. Схема образования цилиндрических доменов:
а — поле не приложено; б — приложено слабое поле; в — приложено более сильное поле, которое приводит к образованию цилиндрических доменов

цилиндрического домена складывается из энергии доменной стенки $W_{ст}$, энергии взаимодействия с внешним полем $W_{в}$ и магнитостатической энергии с полем рассеяния $W_{м}$:

$$W = W_{ст} + W_{в} + W_{м} = 2\pi r h \sigma + 2M_0 H_0 \pi r^2 h - W_{м},$$

где σ — энергия стенки на единицу площади.

Предполагается, что σ не зависит от радиуса домена, который определяется из условия $(\partial W / \partial r)_{r_0} = 0$, а эффективное поле равно

$$H_{эф} = H_{ст} + H_0 - H_{м},$$

где $H_{ст}$ — поле стенки; H_0 — внешнее поле; $H_{м}$ — размагничивающее поле, определяемое магнитостатическим взаимодействием.

Таким образом, поскольку $H_{ст}$ и H_0 стремятся уменьшить размеры домена, а $H_{м}$ — увеличить, возможный устойчивый размер домена определяется соотношением между ними. Стабильность цилиндрической доменной структуры определяется толщиной пластины h , диаметром домена $d_0 = 2r_0$ и характерной длиной $l = \sigma / 4\pi I_0$, зависящей от физических свойств материала. Мини-

мальный устойчивый диаметр изолированного домена составляет для $h \approx 3,3l$ около $4l$, а соответствующая величина внешнего поля $H_0 \approx 0,3 (4\pi I_0)$. В пленках феррогранатов и ортоферритов энергия доменных стенок составляет $\sigma \approx 1$ эрг/см², а характерная длина $l \approx 10$ мкм.

Техническое применение цилиндрических доменов в устройствах вычислительной техники основано на способности этих доменов двигаться в кристалле под действием градиента магнитного поля $\delta H = (\partial H / \partial x) d$, представляющего собой изменение поля на расстоянии диаметра домена d . В монокристаллах феррогранатов и ортоферрита иттрия подвижность стенок доменов при комнатной температуре составляет соответственно ~ 500 см/(с·Э) и порядка $10^3 - 10^4$ см/(с·Э). В настоящее время получили широкое применение устройства, в которых используются цилиндрические домены. При этом одновременно реализуются логические и запоминающие функции. Существуют такие жесткие цилиндрические домены, скачкообразный коллапс которых при движении под углом к направлению градиента поля происходит при больших внешних полях.

6. ТЕХНИЧЕСКАЯ КРИВАЯ НАМАГНИЧИВАНИЯ

Теория коэрцитивной силы

На основе рассмотрения доменной структуры можно подробно описать физическую сущность механизмов, ответственных за изменение намагниченности ферромагнетиков во внешнем магнитном поле.

Если предварительно размагниченный многодоменный образец (например, медленно охлажденный от температуры $T > T_c$ в отсутствие магнитного поля) поместить в монотонно увеличивающееся от нуля внешнее магнитное поле, то изменение намагниченности образца в зависимости от величины поля будет происходить по нелинейному закону, представленному на рис. 32. Такая кривая $I = f(H)$ называется начальной кривой намагничивания.

Экспериментально установлено, что на участках I и II, соответствующих слабым полям (участок начального намагничивания), намагничивание осуществляется за счет обратимого смещения доменных границ. Домены, в которых векторы \vec{I}_s совпадают с внешним полем или составляют с ним острый угол, окажутся в энергетически более выгодном положении относительно поля, а другие, в которых \vec{I}_s антипараллельны внешнему полю или составляют с ним угол больше $\pi/2$. Поэтому первые

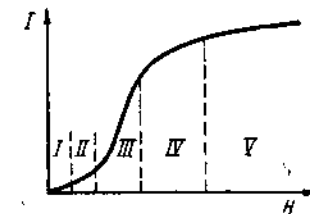


Рис. 32. Кривая намагничивания:
I — область обратимого намагничивания; II — область Релея; III — область максимальной проницаемости; IV — область приближения к насыщению; V — область парапроцесса

домены увеличивают свой объем за счет последних, это сопровождается смещением переходных слоев.

Увеличение намагниченности образца настолько незначительно вследствие малости величин смещений доменных границ, что процесс намагничивания на участках I и II является практически обратимым: после снятия магнитного поля границы возвращаются в исходные положения, и образец остается ненамагниченным.

В области III (область наибольшей проницаемости μ) вследствие значительной величины внешнего поля происходит смещение доменных границ на большую величину, и при некоторой величине внешнего поля эти смещения становятся необратимыми (при снятии магнитного поля границы не возвращаются в исходные положения — образец остается частично намагниченным). При этом значительно возрастают объемы доменов с благоприятной ориентацией \vec{I}_s по отношению к внешнему полю.

Наконец, в области сильных полей, на участке приближения к насыщению (IV), когда все домены будут иметь основную компоненту намагниченности, близкую к направлению внешнего поля, дальнейшее увеличение поля приводит к тому, что векторы \vec{I}_s начинают вращаться в направлении поля. Причем вначале этот процесс является также обратимым, а при увеличении поля становится необратимым. Увеличение намагниченности образца в этом интервале полей происходит в результате доворота векторов \vec{I}_s в направлении поля. При этом векторы \vec{I}_s переходят из направления легкого намагничивания в направление более трудного намагничивания, параллельное внешнему полю.

Когда все векторы \vec{I}_s расположатся параллельно внешнему полю, наступает техническое насыщение, и дальнейшее увеличение поля будет вызывать только незначительное увеличение намагниченности образца, обусловленное ориентацией по полю спиновых магнитных моментов отдельных электронов (парапроцесс, область V). В пределе при бесконечном увеличении внешнего магнитного поля намагниченность образца приближается к полному насыщению.

Отдельные участки кривой намагничивания $I = f(H)$ [или индукции $B = f(H)$] могут быть описаны математически. Так, в каждой области намагничивания справедливы равенства:

$$I = \chi H; \quad B = \mu H,$$

где начальная магнитная восприимчивость χ и начальная магнитная проницаемость μ связаны соотношением

$$\mu = 1 + 4\pi\chi.$$

В области малых внешних полей справедливо уравнение:

$$B = \left(\mu + \frac{1}{2} \gamma H \right) H,$$

где γ — постоянная Релея.

Магнитная проницаемость в области III достигает при определенной для данного материала величине внешнего магнитного поля своего максимального значения μ_{\max} .

В области приближения к насыщению зависимость намагниченности ферромагнетиков от поля описывается законом приближения к насыщению:

$$I = I_s \left(1 - \frac{a_1}{H} - \frac{a_2}{H^2} - \frac{a_3}{H^3} - \dots \right) + I_n,$$

где I_n — намагниченность парапроцесса; a_i — постоянные.

Следует отметить, что в реальном процессе описанные механизмы намагничивания накладываются друг на друга и в ряде случаев их трудно точно разграничить.

Коэрцитивная сила связана с процессами перемагничивания ферромагнетиков во внешнем магнитном поле и, следовательно, с доменными процессами.

Современные теории коэрцитивной силы для материалов исходят из рассмотрения процессов смещения доменных границ. Определение коэрцитивной силы в этом случае сводится к определению критического магнитного поля, необходимого для смещения переходного граничного слоя, разделяющего антипараллельно намагниченные домены.

Факторы, которыми обусловлено движение граничного слоя под действием внешнего поля, и характер этого сдвига представлены на рис. 33. Кривая на графике a представляет собой возможную зависимость внутренней свободной энергии материала от положения одной границы. Обозначив через E энергию, которая соответствует определенному положению границы, приходящуюся на единицу площади граничного слоя, и предположив, что в нулевом поле граница находится в равновесном положении при $x=0$, условие равновесия в поле с напряженностью H можно записать в виде:

$$\frac{d}{dx} [E - 2HI_s x] = 0, \quad \text{т. е.}$$

$$2HI_s = \frac{dE}{dx}.$$

При непрерывном возрастании поля H доменная граница сдвигается вправо сначала обратимо до тех пор, пока dE/dx не достигнет максимума в точке b , где равновесие становится

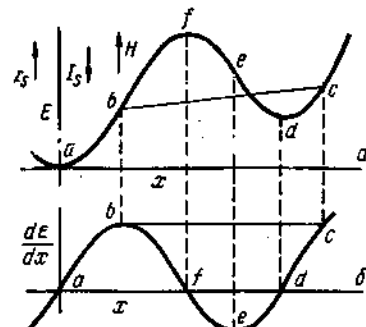


Рис. 33. Изменение граничной энергии и ее производная в зависимости от положения границы

неустойчивым (кривая δ на графике). Как только напряженность внешнего магнитного поля превысит значение, соответствующее равновесию в точке b , граница начнет самопроизвольно перемещаться в новое равновесное положение c , соответствующее тому же значению dE/dx , что и в точке b без дальнейшего увеличения поля. Этому перемещению границы соответствует необратимое изменение суммарной намагниченности — скачок Баркгаузена.

В рамках схемы, исходящей из обратимых и необратимых сдвигов граничного слоя, теория коэрцитивной силы разработана в трех главных направлениях в зависимости от факторов, вызывающих изменения энергии граничного слоя.

Теория напряжений, разработанная Кондорским, состоит в том, что изменения внутренней энергии ферромагнетика вызываются непосредственным влиянием переменных напряжений на энергию граничного слоя.

Энергия граничного слоя при действии внутреннего напряжения G выражается в виде:

$$\gamma = B_A \left(k + \frac{3}{2} \lambda_s G \right)^{1/2}, \quad (53)$$

где B_A — постоянная, учитывающая обменную энергию; k — константа магнитной кристаллографической анизотропии, а толщина граничного слоя

$$\delta = B_A \left(k + \frac{3}{2} \lambda_s G \right)^{-1/2}. \quad (54)$$

Тогда из уравнения (53) с учетом (54) следует, что критическая напряженность поля равна

$$H_c = \frac{3}{4} \frac{\lambda_s \delta}{I_s} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x} \right)_{\text{при } x}$$

Если изменение напряжения обозначить через $\Delta \sigma$, а «длину волны» через l (рис. 34), то в случае идеализированной формы изменения напряжения в зависимости от координаты и $\delta \ll l$ критическую напряженность можно записать в виде:

$$H_c = \frac{3}{2} \frac{\lambda_s \Delta \sigma \delta}{I_s l}.$$

В случае $l \ll \delta$ было получено следующее выражение для критической напряженности

$$H_c = \frac{1}{2} \frac{\lambda_s \Delta \sigma l}{I_s \delta}.$$

Существенным в теории напряжений является то, что критическое поле зависит от дисперсности внутренних напряжений, т. е. от соотношения l/δ . Коэффициент этой дисперсии, а следовательно, и коэрцитивная сила при постоянном $\lambda_s \Delta \sigma / I_s$ принимают максимальное значение при $\delta \approx l$.

Недостаток теории напряжений заключается в том, что параметры, характеризующие внутренние напряжения, обычно слишком неопределенны. Теория напряжений не всегда дает результаты, согласующиеся с опытом. Например, у железа для объяснения наблюдаемых значений коэрцитивной силы нужно было бы предположить маловероятную картину внутренних напряжений. Эта теория не дает удовлетворительного согласия с экспериментом и в случае сплавов для постоянных магнитов.

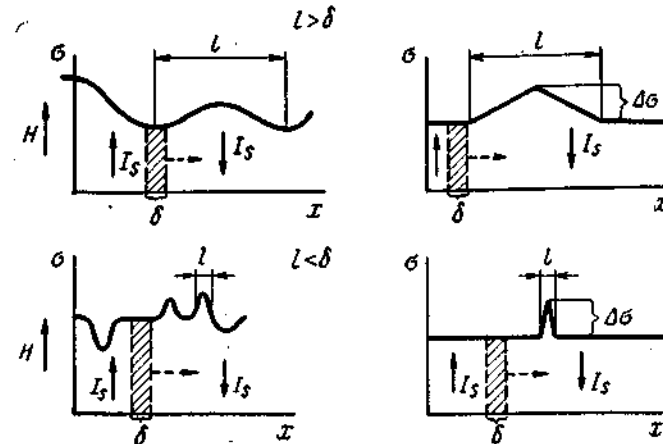


Рис. 34. Случаи «длинноволновых» и «коротковолновых» напряжений

В основе другой теории — теории включений Керстена — лежит предположение, что источником коэрцитивной силы являются гетерогенные немагнитные частицы или поры — включения в материале, которые разделяются следующим образом: 1) включения с размерами, превышающими толщину доменной стенки; 2) включения с размерами, меньшими, чем толщина границы, но с расстояниями между ближайшими включениями, большими толщину доменной стенки; 3) включения с размерами, меньшими толщину границы, и расстояниями между ними, меньшими толщину граничного слоя.

Рассматриваются частицы одинаковых размера и формы, расположенные в простой кубической решетке, одна плоскость которой параллельна граничному слою. На основе этой модели получено следующее выражение для коэрцитивной силы:

$$H_c = 2,5 p_1 \frac{k}{\lambda_s} V_i^{3/2},$$

где V_i — относительный объем включений; p_1 — коэффициент дисперсности включений, равный

$$p_1 = 2 \frac{\delta/d}{1 + (\delta/d)^2},$$

где d — диаметр частицы. Максимального значения p_1 и H_c достигают при $d = \delta$.

Теория включений во многих случаях дает результаты, удовлетворительно согласующиеся с опытом, и в целом правильно отражает общий ход температурной зависимости коэрцитивной силы.

Теории напряжений и включений рассматривают коэрцитивную силу материалов с точки зрения изменения энергии граничных слоев за счет изменения плотности граничной энергии и изменения площади границ. Однако обе эти теории не рассматривают реальную магнитную структуру и имеют существенные недостатки. В них не учитывается влияние магнитоэлектростатической энергии дефектов. Предложенные механизмы объяснения коэрцитивной силы основаны на предположении периодического распределения дефектов и на замене пространственных моделей линейными.

Свое дальнейшее развитие теория коэрцитивной силы получила в теории дисперсного поля Нееля, который основной причиной, ответственной за коэрцитивную силу, считает перераспределение магнитных полюсов на дефектах кристаллической решетки при смещении доменных границ. Эта теория предполагает, что случайно расположенные дефекты служат причиной флуктуации векторов спонтанной намагниченности. Намагниченность \vec{I}_s непостоянна даже внутри одного домена. Флуктуации спонтанной намагниченности приводят к возникновению свободных магнитных полюсов и соответствующих им магнитных полей. Энергия, связанная с этими дисперсными полями, зависит от положения граничных слоев. Напряжения и включения влияют на энергию границы не сами по себе, а посредством связанного с ними магнитоэлектростатического поля.

При этом различают два случая: 1) когда магнитоупругая энергия $W = 3/2 \lambda_s G$ меньше или равна энергии магнитной анизотропии; 2) когда энергия анизотропии значительно меньше магнитоупругой энергии. Используя трехмерные ряды Фурье, можно получить следующие выражения для коэрцитивной силы:

$$\text{случай 1} - H_c = \frac{4}{15\pi} \frac{V_s W^2}{k I_s} \left[1,386 + \frac{1}{2} \ln \left(\frac{2\pi I_s^2}{k} \right) \right];$$

$$\text{случай 2} - H_c = 0,69 \frac{V_s W}{I_s} \left[1,386 + \frac{1}{2} \ln \left(\frac{6,8 I_s^2}{W} \right) \right],$$

где V_s — относительный объем областей, подвергнутых механическому напряжению магнитоупругой энергии.

Влияние включений с относительным объемом V_i на коэрцитивную силу выражается следующим образом:

$$H_c = \frac{2kV_i}{\pi I_m} \left[0,386 + \frac{1}{2} \ln \left(\frac{2\pi I_m^2}{k} \right) \right],$$

где I_m — среднее значение спонтанной намагниченности.

Теория дисперсного поля находится в большем соответствии с практикой по сравнению с теориями напряжений и включений.

Однако и она не свободна от недостатков. В ней недостаточное внимание уделено вторичной доменной структуре, которая может образовываться около неоднородностей в виде включений, пор и пластинчатых выделений и областей, различающихся по внутренним напряжениям, и не учитывается степень дисперсности напряжений и включений.

Теория замыкающих областей ферромагнетика получила свое развитие в работах Гуденафа, который рассчитал значение коэрцитивной силы, обусловленное различными видами неоднородностей. Так, коэрцитивная сила, характеризующая поле, необходимое для отрыва доменной границы от включения, определяется как:

$$H_{c_{вкл}} = \frac{c_1 \gamma}{I_s R t_1^{3/2}},$$

где R — средний радиус включений, размером больше критического¹; γ — плотность граничной энергии; t_1 — процентное содержание включений; c_1 — константа.

В поликристаллическом ферромагнетике каждое зерно представляет собой монокристалл, окруженный немагнитной или слабомагнитной прослойкой. Границы зерен разделяют кристаллиты с различным направлением намагниченности. В результате на границах зерен возникают магнитные полюсы.

Образующиеся вследствие неравномерного распределения этих доменов поверхностные полюсы препятствуют смещению доменных границ, и коэрцитивная сила, обусловленная границами зерен, представляется в виде:

$$H_{c_{гр. зер}} \approx \frac{1}{6} \pi I_s < (\cos \theta_1 - \cos \theta_2)^2 >,$$

где θ_1 и θ_2 — углы, образованные векторами намагниченности в двух соседних зернах с нормалью к их общей границе.

Коэрцитивная сила, обусловленная пластинчатыми выделениями, равна:

$$H_{c_{пл. выд}} \approx \frac{c_2 t_2}{I_s} < (I_p \cos \alpha_s - I_s \cos \alpha_p)^2 >,$$

где c_2 — константа; I_p — намагниченность пластинчатого выделения; α_s и α_p — углы, образованные векторами \vec{I}_s и \vec{I}_p с нормалью к общей границе основной фазы и пластинчатого выделения; t_2 — относительный объем выделений.

Кроме того, коэрцитивная сила может быть обусловлена поверхностным натяжением границ доменов, препятствующих росту

¹ Замыкающие домены вокруг пор и включений образуются, если их размер превосходит некоторый критический размер, который пропорционален энергии доменной с энки и обратно пропорционален квадрату намагниченности. Так, для железа критический размер $R \approx 10^{-6}$ см, а для ферритов, у которых намагниченность сравнительно низка, $R \approx 10^{-3}$ см.

основных областей. Если замыкающие домены около границ зерен и пластинчатых выделений имеют вид вытянутых эллипсоидов с большой полуосью l и малой $r \approx l/10$, то формула для H_c , обусловленной поверхностным натяжением, имеет вид:

$$H_{c \text{ пов. нат}} \approx 10^3 \frac{\gamma}{l_s}.$$

При этом формула для коэрцитивной силы имеет вид:

$$H_c < \frac{a_1 \gamma_1}{l_s L} + a_2 I_s \{(\cos \theta_1 - \cos \theta_2)^2\},$$

где L — средний размер зерна; a_1, a_2 — константы ($a_1 \ll a_2$).

Из этой формулы видно, что коэрцитивная сила прямо пропорциональна константам магнитной кристаллографической анизотропии и магнитострикции, а также внутренним напряжениям (эти параметры входят в выражения для γ) и обратно пропорциональна намагниченности насыщения и размеру зерна. Эта формула для коэрцитивной силы в случае ферритов лучше других согласуется с экспериментом.

Кроме описанных, известны и другие уточненные теории, учитывающие некоторые дополнительные факторы, например, химические неоднородности материала, вызывающие изменение энергии границ доменов в зависимости от их положения. Наибольшее влияние флуктуации химического состава оказывают на коэрцитивную силу в том случае, когда они находятся на расстояниях, сравнимых с толщиной доменной границы.

Учитывается также природа полей внутренних напряжений материала, которые могут вызываться различного рода несовершенствами кристаллического строения, в частности, дислокациями.

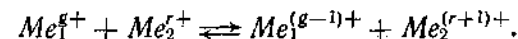
7. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ФЕРРИТОВ

Перескоковый механизм проводимости Вервея

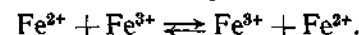
Экспериментальные данные показывают, что электропроводность ферритов сильно возрастает, когда в эквивалентных кристаллографических положениях расположены разновалентные ионы одного и того же элемента. Применительно к окислам переходных металлов впервые на это указал Вагнер. В дальнейшем этот вопрос по отношению к феррошпинелям был подробно исследован Вервеем и некоторыми другими авторами. В связи с этим говорят о так называемом «перескоковом механизме электропроводности», или о «прыжковой электропроводности» Вервея. В качестве равноправного может быть применен и термин «обмен валентностями».

Механизм Вервея объясняет электрическую проводимость ферритов процессом перескока электронов от иона к иону. Ва-

гентность ионов при этом изменяется в соответствии с общей схемой:



Если в феррите в эквивалентных кристаллографических узлах решетки расположены одноименные ионы с валентностями, отличающимися на единицу ($Me_1 = Me_2$; $g = r + 1$), то оба иона обмениваются своими валентностями. Соответствующие валентные состояния мигрируют по кристаллу, и при достаточно большой концентрации ионов с переменной валентностью электропроводность имеет высокое значение и характеризуется низкой энергией активации. Например, электрон иона Fe^{2+} , преодолев энергетический барьер, может совершить прыжок к иону Fe^{3+} , в результате чего имеет место процесс



Этот процесс происходит и в отсутствие внешнего электрического поля. Однако при этом перенос зарядов не имеет выделенного направления. При приложении внешнего электрического поля статистическое распределение электронных перескоков изменяется, увеличивается их относительная частота в некотором определенном направлении, возникает направленный дрейф электронов так, что результирующий ток становится отличным от нуля.

Из рассмотренного выше перескокового механизма Вервея следует, что электропроводность ферритов в большой степени зависит от содержания в них разновалентных ионов. Такими ионами в ферритах чаще всего являются ионы железа, а также ионы марганца, никеля, кобальта и некоторые другие. Многочисленные экспериментальные данные качественно подтверждают этот вывод. Например, у магнетита Fe_3O_4 , имеющего структурную формулу $Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4^{2-}$, значение ρ имеет порядок 10^2 Ом·см, в то время как большинство других феррошпинелей с малым содержанием ионов Fe^{2+} характеризуется намного более высоким удельным сопротивлением (до 10^{10} Ом·см и выше).

Содержание ионов Fe^{2+} в феррите, определяющее значение ρ , зависит от состава исходной шихты и условий синтеза ферритов. На рис. 35 показана зависимость ρ от значения δ в феррите $Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe_{2+\delta}O_{4\pm\delta}$. При $\delta < 0$, т. е. при недостатке окиси железа против эквимольного соотношения в $Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe_{2+\delta}O_{4\pm\delta}$, значение ρ приблизительно на восемь порядков больше, чем при $\delta > 0$, т. е. при избытке окиси железа.

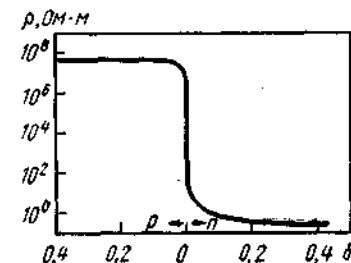


Рис. 35. Зависимость удельного электросопротивления от значения δ для ферритов $Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe_{2+\delta}O_{4\pm\delta}$, обожженных при $1250^\circ C$ в атмосфере кислорода

ТАБЛИЦА 22

Значение удельного электросопротивления ферритов $Ni_{0,8}Zn_{0,7}Fe_2O_4$ и $0,7Fe_2O_3 \cdot 0,15BaO \cdot 0,15ZnO$, спеченных при различных температурах

| Феррит | ρ , Ом·см, при температуре спекания, °C | | | | |
|--|--|------------------|------------------|--------|------------------|
| | 1100 | 1200 | 1250 | 1300 | 1350 |
| $Ni_{0,8}Zn_{0,7}Fe_2O_4$ | $6,3 \cdot 10^8$ | $4,3 \cdot 10^8$ | $1,6 \cdot 10^8$ | 10^8 | $4,6 \cdot 10^2$ |
| $0,7Fe_2O_3 \cdot 0,15BaO \cdot 0,15ZnO$ | — | $2 \cdot 10^7$ | $3,2 \cdot 10^5$ | 23,3 | — |

Регулировать количество ионов Fe^{2+} в ферритах можно путем введения в их состав малых добавок некоторых легирующих окислов, например Mn, Co или др.

Величина удельного электросопротивления существенно зависит от условий спекания ферритов. Увеличение температуры спекания и скорости охлаждения, а также восстановительная атмосфера увеличивают в ферритах содержание ионов Fe^{2+} и приводят к снижению удельного электрического сопротивления ρ . В табл. 22 показано изменение ρ в зависимости от температуры спекания Ni—Zn- и Ba—Zn-ферритов.

Температурная зависимость удельной электропроводности ферритов может быть описана экспоненциальным соотношением вида

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(-\frac{E_a}{kT} \right), \quad (55)$$

где k — постоянная Больцмана; σ_0 — коэффициент, слабо зависящий от температуры; E_a — энергия активации процесса электропроводности; T — абсолютная температура.

Соотношение (55) в целом правильно описывает экспериментальные зависимости $\sigma(T)$. Однако в ряде случаев наблюдаются изломы на кривой $\ln \sigma = f(1/T)$, что связано с зависимостью σ_0 от температуры, а также переходом порядок \rightarrow беспорядок в области точки Кюри.

Зонный механизм электропроводности

Зависимость электропроводности ферритов от температуры является такой же, как и у полупроводников, для которых энергия активации процесса электропроводности описывается зонной моделью, в основу которой положена связь величины E_a с шириной запрещенной зоны (собственная проводимость) или с расположением донорного или акцепторного уровня в запрещенной зоне (примесная проводимость).

Стехиометрические окисные соединения, содержащие в эквивалентных положениях решетки лишь одноименные ионы с постоянной валентностью, обладают собственной проводимостью.

К таким соединениям относятся NiO , $\alpha-Fe_2O_3$, $ZnFe_2O_4$, $Y_3Fe_5O_{12}$ и др. Примесную проводимость обнаруживают ферриты и окислы, у которых в эквивалентных кристаллографических положениях находятся разновалентные ионы одного и того же элемента.

Рассмотрим вначале собственную проводимость. Если в некотором соединении, обладающем лишь собственной проводимостью, перенос электрического заряда происходит в результате обмена валентностями, то сначала должно возникнуть возбужденное состояние, в котором по крайней мере один из ионов меняет свою валентность. Возбужденное состояние может возникнуть, например, в результате реакции $Fe^{3+} + Fe^{3+} \rightleftharpoons Fe^{2+} + Fe^{4+}$. При этом образование возбужденной пары ($Fe^{2+} + Fe^{4+}$) соответствует образованию одного отрицательного (электрон) и одного положительного (дырка) носителя. Число носителей, как и в случае гомеопольярных полупроводников, определяется на основе статистики Ферми—Дирака:

$$n = p = N_0 \exp \left(-\frac{E_g}{2kT} \right), \quad (56)$$

где N_0 — число ионов в 1 см^3 , принимающих участие в проводимости; E_g — энергия образования возбужденной ионной пары, равная приблизительно разности соответствующих потенциалов ионизации.

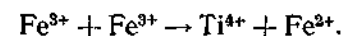
Электропроводность полупроводников определяется не только числом, но и подвижностью носителей. Результирующая проводимость в общем случае определяется соотношением:

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p), \quad (57)$$

где e — заряд электрона; n и p — концентрация соответственно электронов и дырок; μ_n , μ_p — подвижности соответственно электронов и дырок.

Оценка величины E_g для чистых окислов показывает, что собственная проводимость в ферритах практически не может наблюдаться. Концентрация собственных носителей ничтожно мала по сравнению с концентрацией примесных носителей при любой практически допустимой степени чистоты окислов, так что измеренная электропроводность в большинстве случаев соответствует примесной проводимости.

Рассмотрим примесную проводимость на примере цинкового феррита. Если в $ZnFe_2O_4$ часть ионов Fe^{3+} заменить ионами с более высокой валентностью (например, Ti^{4+} , Sn^{4+}), то, согласно условию электронейтральности, будет иметь место следующий процесс:



Изменяя количество добавляемого титана (или олова), можно определенным образом регулировать содержание ионов Fe^{2+} . Примесная проводимость в рассмотренном случае является про-

водимостью n -типа, поскольку носителями являются локализованные на ионах Fe^{2+} электроны, компенсирующие более высокий заряд четырехвалентных катионов. Электроны, представляющие собой избыточный отрицательный заряд, электростатически связаны с ионами $\text{Ti}^{4+}(\text{Sn}^{4+})$, которые играют роль положительно заряженных центров. В результате обнаруживается тенденция к образованию локализованных пар $\text{Ti}^{4+} + \text{Fe}^{2+}$, которые по аналогии с гомеополарными полупроводниками представляют собой донорные центры. По аналогии с рассмотренным примером в случае замещения в NiO некоторой части ионов Ni^{2+} на ионы Li^+ образуются пары $\text{Li}^+ + \text{Ni}^{2+}$, играющие роль акцепторных центров, которые могут захватывать электроны, возбуждаемые из решетки ионов Ni^{2+} . Проводимость в этом случае является дырочной.

Некоторые экспериментальные данные по электропроводности ферритов могут быть объяснены как теорией Вервея, так и зонной теорией. Так, наблюдаемая анизотропия электропроводности по кристаллографическим осям для монокристалла магнетита объясняется по Вервею тем, что вероятность электронного обмена между ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} и, следовательно, подвижность носителей тока определяется расстоянием между указанными ионами, находящимися в B -положениях, и эти расстояния составляют a по оси $[100]$, $(\sqrt{2}/4)a$ — по оси $[110]$ и $\sqrt{3}a$ — по оси $[111]$, где a — параметр решетки. Поэтому следует ожидать, что проводимость по оси $[110]$ будет наибольшая, а по оси $[111]$ наименьшая, что и подтверждается экспериментом.

Ниже приведены значения удельной электропроводности σ по различным кристаллографическим осям монокристалла магнетита Fe_3O_4

| | | | |
|---|---------|---------|---------|
| Ось | $[110]$ | $[100]$ | $[111]$ |
| $\sigma, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ | 1,77 | 1,60 | 1,22 |

К аналогичному выводу можно прийти, исходя из зонной теории, на том основании, что вдоль различных кристаллографических осей потенциалы ионов и волновые функции электронов различаются. Это приводит к различию по осям ширины энергетических зон и изменяет эффективную массу носителей по осям, а следовательно, и подвижность.

Эффект Холла в ферритах

Обыкновенный эффект Холла, характерный для большинства веществ, не обладающих магнитным порядком, объясняют отклонением внешним магнитным полем электронов, движущихся в направлении, перпендикулярном полю. В результате появляется электрическое поле в направлении, перпендикулярном внешнему полю и направлению тока, протекающего через образец.

В ферромагнетиках и ферримангнетиках внешнее поле изменяет направление намагниченности доменов так, что на электроны про-

водимости воздействует магнитное поле, отличное от внешнего. Установлено, что применительно к этому эффекту э. д. с. Холла выражается как

$$E_H = (RH + R_s I) j,$$

где H — внешнее магнитное поле; R — обыкновенная постоянная Холла; I — намагниченность образца; R_s — необыкновенная постоянная Холла, которая сильно зависит от температуры и, как правило, пропорциональна квадрату электрического сопротивления веществ; $R_s, (\text{В}\cdot\text{м}/\text{А}\cdot\text{Гс})\cdot 10^5$; j — плотность тока.

Необыкновенный эффект Холла переходных металлов объясняется теорией спин-орбитальной связи электронов. Благодаря этой связи, т. е. обменному взаимодействию s -электронов проводимости с нескомпенсированными d - или f -электронами, отношение числа d - или f -электронов к числу s -электронов, у которых спиновый магнитный момент направлен параллельно результирующему магнитному моменту нескомпенсированных электронов, отличается от соответствующего отношения в случае, когда эти моменты антипараллельны.

Из теории эффекта Холла следует, что с изменением температуры коэффициент Холла изменяется пропорционально магнитной составляющей электросопротивления ρ_m , которая обусловлена рассеянием носителей тока на неоднородностях спиновой системы.

Для ферритов теория эффекта Холла предсказывает линейную зависимость R_s от ρ_m . Однако в отличие от металлов при анализе температурной зависимости R_s в данном случае необходимо учитывать не только температурную зависимость «магнитной» подвижности носителей, т. е. подвижности, связанной с рассеянием носителей за счет спиновой системы, но и температурную зависимость концентрации носителей. Типичная кривая изменения аномального эффекта Холла R_s для феррита в функции температуры показана на рис. 36. Для металлов же благодаря слабой зависимости концентрации носителей от температуры характерно линейное увеличение R_s с температурой.

Если для ферритов исключить влияние температурной зависимости концентрации носителей тока, т. е. рассматривать зависимость отношения R_s/R от температуры, то эта зависимость будет иметь линейный характер. От квадрата намагниченности отношение R_s/R для ферритов так же, как и для металлов, зависит линейно.

Из имеющихся экспериментальных и теоретических исследований эффекта Холла следует, что холловская и дрейфовая

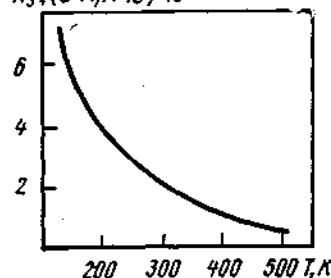


Рис. 36. Температурная зависимость спонтанного коэффициента Холла R_s для феррита $\text{Ni}_{0,69}\text{Fe}_{2,31}\text{O}_4$

подвижности носителей тока в ферромагнетиках близки друг к другу. Из зависимости от температуры R_s для металлов и R_s/R для ферритов следует, что холловская подвижность с температурой уменьшается. В то же время характер зависимости R_s от температуры для ферритов свидетельствует об экспоненциальном росте концентрации носителей тока с температурой.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Смарт Дж. Эффективное поле в теории магнетизма. Пер. с англ. М., «Мир», 1968. 271 с. с ил.
Боровик Е. С., Мильнер А. С. Лекции по магнетизму. Харьков, изд. Харьковского гос. ун-та, 1972. 246 с. с ил.
Смит Я., Вейн Х. Ферриты. Пер. с англ. М., ИЛ, 1962. 504 с. с ил.
Смоленский Г. А., Леманов В. В. Ферриты и их техническое применение. Л., «Наука», 1975. 219 с. с ил.
Вонсовский С. В. Магнетизм. М., «Наука», 1971. 1032 с. с ил.
Крупичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. Пер. с нем. Т. 1. М., «Мир», 1976. 353 с. с ил.

ГЛАВА III

Химия и термодинамика ферритообразующих систем

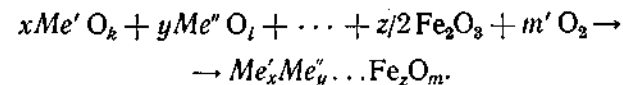
1. МЕТОДЫ СИНТЕЗА ФЕРРИТОВЫХ ПОРОШКОВ

Трудности получения ферритов с воспроизводимыми свойствами в основном связаны с самой природой этих материалов, являющихся фазами переменного состава. Многие свойства ферритов определяются не только соотношением основных компонентов, но и термодинамическими параметрами синтеза, важнейшими из которых являются температура и давление кислорода в газовой фазе. Поэтому необходимо установить и использовать на практике соотношения между внешними параметрами и состоянием системы. Большое значение имеет изучение равновесных диаграмм состояния, природы атомных дефектов и механизма их возникновения, исследование термодинамических и термохимических свойств ферритов, установление кинетических закономерностей и механизмов формирования фаз переменного состава.

Многие физические свойства ферритов являются структурно-чувствительными и зависят от условий формирования структуры при спекании и изменения ее в присутствии микропримесей или в ходе дополнительной термообработки.

Ниже рассматриваются современные представления о физико-химической природе процессов получения основных видов ферритов с контролируемыми и воспроизводимыми свойствами.

Ферритовые порошки чаще всего получают керамическим методом, в котором при повышенной температуре осуществляется твердофазная реакция с образованием однофазного продукта



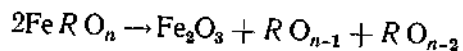
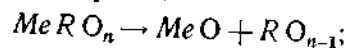
Степень ферритизации порошковой смеси существенно зависит от свойств исходных окислов и условий механической гомогенизации. По данным рентгенофазового анализа, для одной и той же ферритовой композиции изменение указанных условий при постоянных температуре и продолжительности нагрева может приводить к колебаниям степени ферритизации от 20 до 80% (см. раздел 8). Присутствие в продуктах реакции исходных окислов отрицательно сказывается на последующих процессах спекания. Вместе с тем повышение температуры, способствующее увеличению степени ферритизации, крайне нежелательно из-за существенного снижения активности порошков. Повторное измельчение и дополнительные обжиги, имеющие целью более полно гомогенизировать смесь окислов и облегчить диффузию ионов в процессах ферритообразования, часто сопряжены с такими изменениями исходной смеси, которые трудно оценить количественно. К числу таких изменений относится загрязнение смеси материалом мельницы при его истирании, гидратация окислов, частичное их восстановление или окисление. Таким образом, используемые в керамической технологии приемы гомогенизации ферритовых порошков неизбежно приводят к дополнительному появлению неоднородностей. Так, если при помоле шихта загрязняется окислами, образующими легкоплавкую эвтектику с основными компонентами системы, то качество ферритовой шихты резко ухудшается из-за анизотропного роста зерен при спекании и сопутствующего ему изменения магнитных характеристик.

Необходимо также отметить еще один существенный недостаток, присущий керамическому методу, — наличие остаточной химической неоднородности однофазных продуктов твердофазного синтеза, которые приводят к флуктуациям физических свойств, чувствительных к изменениям химического состава феррита (см. раздел 2).

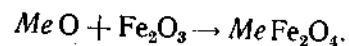
Известное развитие получили варианты керамического метода, в котором в качестве исходных сырьевых материалов используют смеси сульфатов, нитратов, карбонатов и гидроокисей, подвергаемые термическому разложению после тщательного смешения и измельчения.

При правильном выборе режима разложения (скорости и продолжительности нагрева) процессы образования окислов и ферритизацию удается совместить в сравнительно узком температурном интервале. Окислы, получаемые разложением солей, в момент образования имеют высокую степень дефектности и большую под-

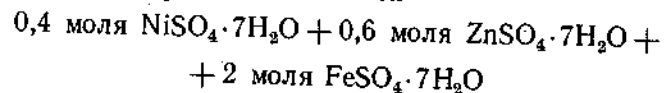
вижность элементов структуры, повышенную реакционную способность. Поэтому вслед за реакциями:



происходит процесс



Так, термическое разложение смеси



приводит к получению никельцинкового феррита $Ni_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4$. При этом температурный интервал разложения практически совпадает с образованием однофазного ферритового продукта. Метод, основанный на использовании солевых смесей, не всегда решает до конца задачу получения ферритов с гомогенным распределением компонентов.

В последние годы интенсивно развиваются методы получения ферритовых порошков из твердых растворов солей и гидроксидов. В таких растворах, а также в продуктах их термического разложения ферритообразующие компоненты находятся в более высокой степени смешения, чем в системе, образованной из смеси солей.

Существующие методы получения твердых растворов солей (гидроксидов) основаны на равновесной или неравновесной кристаллизации.

Равновесную кристаллизацию осуществляют: 1) методом изотермического и изоконцентрационного снятия микропересыщений и 2) методом изотермического и изоконцентрационного испарения растворителя.

Методы неравновесной кристаллизации используют один из перечисленных ниже приемов: 1) соосаждение в форме малорастворимых соединений, 2) замену растворителя, 3) распылительную сушку, 4) криохимическую кристаллизацию.

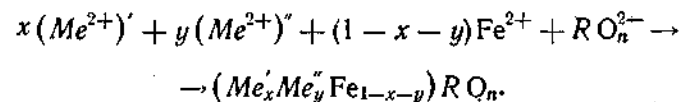
Метод изотермического и изоконцентрационного снятия микропересыщений состоит в том, что к раствору, насыщенному при температуре T_1 , прибавляют при интенсивном перемешивании небольшие порции ¹ другого раствора, имеющего температуру T_2 ($T_2 > T_1$) и более высокую концентрацию. Если концентрации компонентов подобраны соответствующим образом, то при быстром снятии микропересыщений в микрообъеме из раствора выпадают кристаллы, в которых соотношение солевых компонентов отвечает получаемому ферриту.

Например, для получения никель-цинкового феррита 1000НН методом изотермического и изоконцентрационного снятия микропересыщений были использованы двойные соли типа шенитов. Солевая масса, необходимая для приготовления исходного водного раствора, насыщенного при 70° С, имеет следующий состав: соль Мора $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$ — 77,7, % (по массе); $(NH_4)_2SO_4 \cdot ZnSO_4 \cdot 6H_2O$ — 13,4% (по массе); $(NH_4)_2SO_4 \cdot NiSO_4 \cdot 6H_2O$ — 8,9%, (по массе).

Из этого водного раствора в равновесных условиях при 0° С кристаллизуется твердый раствор состава: соль Мора $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$ — 66,3% (по массе); $(NH_4)_2SO_4 \cdot ZnSO_4 \cdot 6H_2O$ — 22,0% (по массе); $(NH_4)_2SO_4 \cdot NiSO_4 \cdot 6H_2O$ — 11,7% (по массе), что отвечает составу феррита 1000НН $Ni_{0,35}Zn_{0,65}Fe_2O_4$.

Метод изотермического и изоконцентрационного испарения основан на непрерывном испарении растворителя из раствора, равновесного с кристаллами заданного состава. По мере удаления ¹ растворителя и отбора выпадающих кристаллов концентрация маточного раствора постоянно корректируется добавлением насыщенного раствора, соотношение солевых компонентов в котором отвечает кристаллизующей соли. Например, для получения феррита марганца стехиометрического состава $MnFe_2O_4$ необходимо иметь изоморфную смесь $(Mn_{1/3}Fe_{2/3})SO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$. Данные по растворимости показывают, что кристаллы изоморфной смеси такого состава, например при 55° С, находятся в равновесии с раствором, имеющим концентрацию 23,2% (мол.) $MnSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ и 16,6% (мол.) соли Мора, т. е. 41,7% (мол.) соли Мора в солевой части раствора. Следовательно, для получения феррита марганца в кристаллизатор помещается насыщенный при 55° С раствор двойных солей [содержание соли Мора в солевой части раствора — 41,7% (мол.)], а раствор, содержащий в солевой части 66,7% (мол.) соли Мора, постепенно добавляют в кристаллизатор по мере испарения растворителя.

Методы соосаждения основаны на осуществлении химических реакций, приводящих к соосаждению железа с другими ферритообразующими компонентами в форме нерастворимых или мало растворимых солей или гидроксидов



Очевидно, что однородность солевых твердых растворов, кристаллизующихся в сильно пересыщенной (неравновесной) системе, образующейся при смешении раствора легко растворимых солей ферритообразующих компонентов с осадителем, зависит от раство-

¹ Теоретически бесконечно малые количества.

¹ Удаление растворителя может быть осуществлено медленным вымораживанием.

римости и скорости кристаллизации отдельных солевых компонентов. При значительной разности этих величин ожидать получения совершенно однородных кристаллов практически невозможно.

В качестве одного из примеров использования метода соосаждения рассмотрим получение магний-марганцевого феррита состава $Mg_{0,3}Mn_{0,3}Fe_{1,8}O_4$. Раствор азотнокислых солей магния, марганца и железа, содержащихся в определенных соотношениях, добавляют к раствору щавелевокислого аммония. При этом выпадает осадок, представляющий собой твердый раствор оксалатов $(Mg_{0,1}Mn_{0,3}Fe_{0,6})C_2O_4 \cdot 2H_2O$, который после термического разложения превращается в феррит.

Метод замены растворителя основан на эффекте «высаливания» — резком уменьшении растворимости солей в водно-органических смесях по сравнению с чистой водой. Отметим, что метод замены растворителя удобней всего применять к солям, которые обладают высокой растворимостью в воде и практически нулевой растворимостью в водно-органических смесях с малым содержанием органического компонента. Органические вещества, используемые в качестве высаливающего агента, должны обладать неограниченной взаимной растворимостью с водой и относительно высоким давлением паров при комнатной температуре, способствующим быстрому испарению молекул органического вещества с поверхности кристаллизованной солевой массы. Этим условиям в полной мере отвечает ацетон, который чаще всего используют для гомогенизации ферритообразующих компонентов методом замены растворителя (можно использовать также этиловый, изопропиловый спирт и др.).

Распылительная сушка заключается в диспергировании исходного раствора в потоке теплоносителя. В большинстве известных вариантов распылительной сушки теплоносителем является нагретый воздух (скорость испарения растворителя и степень пересыщения раствора зависят от температуры теплоносителя и скорости его подачи). Естественно, что малая скорость испарения растворителя крайне нежелательна из-за возможности дробной кристаллизации солевых компонентов из раствора. Вместе с тем дробную кристаллизацию можно устранить лишь при очень больших скоростях испарения растворителя. Метод распылительной сушки был успешно применен для получения марганец-цинковых ферритов из сульфатных растворов при относительно невысоких температурах теплоносителя в зоне распыления (280—300°С).

Криохимический метод заключается в распылении растворов солей ферритообразующих компонентов в жидкий, не смешивающийся с растворителем хладагент. Быстрое замораживание отдельных капель раствора позволяет получить собственно криохимический продукт, представляющий собой мелкие криогранулы, имеющие, как правило, сферическую форму с достаточно равномерным распределением исходных солевых компонентов по их объему. Удаление растворителя из продукта криохимического

синтеза производят путем сублимации льда при низких давлениях и температурах, не превышающих температур плавления криогранул. Схема метода представлена на рис. 37.

Сопоставим описанные выше методы с точки зрения универсальности их применения и воспроизводимости свойств получаемых продуктов. При этом под воспроизводимостью будем понимать

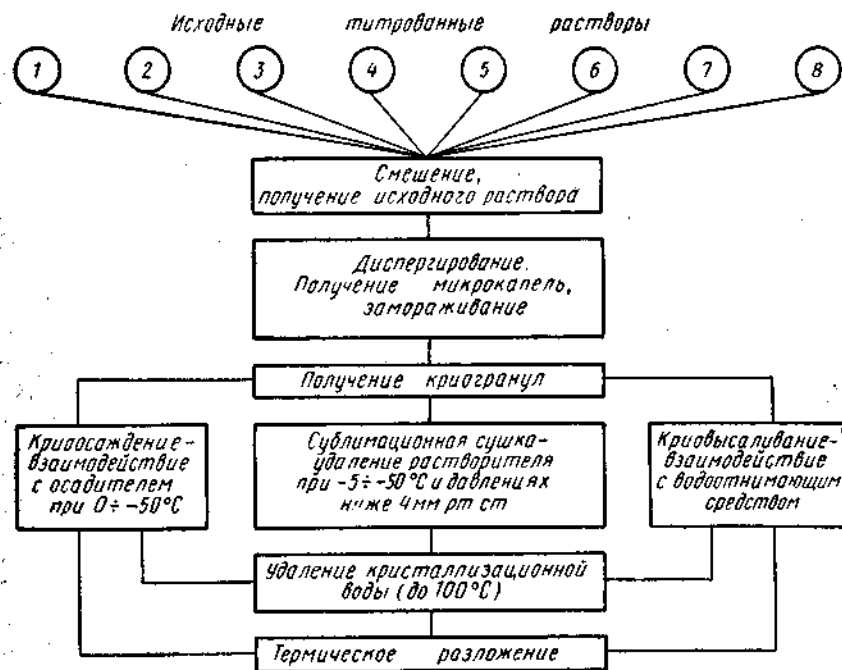


Рис. 37. Схема криохимического метода гомогенизации ферритообразующих компонентов

повторяемость химического и гранулометрического состава по объему материала независимо от его количества, а также продолжительность и места проведения процесса получения.

Равновесные методы кристаллизации имеют довольно узкую область применения, ограниченную возможностью образования солевых твердых растворов. Последние, как правило, оптимальны по повторяемости химического состава (при воспроизводимости условий получения). Вместе с тем гранулометрический состав продуктов равновесной кристаллизации заметно зависит от продолжительности процесса из-за перекристаллизации солей в равновесной смеси с раствором. Среди солевых твердых растворов, в состав которых входят ферритообразующие компоненты, необходимо отметить твердые растворы солей типа шенитов, оксало-аммониевые комплексные соли и т. д.

Необходимо подчеркнуть, что равновесные методы кристаллизации неприменимы, если солевые компоненты не образуют твер-

дые растворы. Так, большинство сульфатов или нитратов феррито-образующих компонентов не образуют между собой солевые твердые растворы. Поэтому применение равновесных методов к таким системам не обеспечит их гомогенизации — продукт кристаллизации будет представлять собой механическую смесь индивидуальных сульфатов или нитратов.

Напротив, неравновесные методы кристаллизации в принципе можно использовать для синтеза как твердых растворов солей, так и высокооднородных механических смесей. Продукты неравновесной кристаллизации, как правило, имеют высокую гранулометрическую однородность. Что касается воспроизводимости химического состава, то при использовании неравновесных методов она в значительной мере определяется пересыщением, создаваемым в системе. При малых степенях пересыщения в условиях неравновесной кристаллизации однородными по составу могут быть получены лишь солевые твердые растворы. Соли, не образующие твердых растворов, в условиях малых степеней пересыщения гомогенизировать полностью не удастся. Для получения однородного продукта синтеза в таких системах необходимо значительно повысить степень пересыщения.

Уместно отметить, что высокие степени пересыщения нельзя создать при использовании таких методов неравновесной кристаллизации, как метод соосаждения, замены растворителя и распылительная сушка¹. Поэтому применение указанных методов ограничено случаями, когда продукты кристаллизации представляют собой солевые (гидроокисные) твердые растворы.

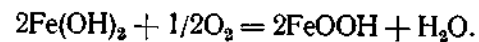
Для метода криохимической кристаллизации лимитирующей стадией является теплоперенос. Это позволяет создавать в системе вода—соль практически любые степени пересыщения и получать как солевые твердые растворы (при малых степенях пересыщения), так и механические смеси солей (при больших степенях пересыщения) с высокой степенью однородности.

Таким образом, гомогенизацию ферритообразующих компонентов лучше всего осуществлять в виде твердых растворов солей (гидроокисей). Для этого могут быть использованы как равновесные, так и неравновесные методы кристаллизации. На практике предпочтение, как правило, отдают последним, учитывая высокую скорость процесса и высокую гранулометрическую однородность продуктов кристаллизации. Значительно сложнее гомогенизировать ферритообразующие компоненты, используя механические смеси солей (гидроокисей). Эта задача может быть решена только с использованием криохимической кристаллизации, проводимой в условиях высокого пересыщения.

¹ В методе соосаждения процесс лимитируется взаимной диффузией ферритообразующих ионов и ионов осадителя, в методе замены растворителя — диффузией молекул растворителя и высаливающего агента, а в методе распылительной сушки — диффузией молекул растворителя с поверхности микрообъемов раствора в газовую фазу.

Рассмотрим конкретные формы химических соединений, в виде которых гомогенизируют ферритообразующие компоненты.

Условия соосаждения гидроокисей, позволяющие получать достаточно однородные твердые растворы, хорошо известны. Для ферритообразования соосажденных гидроокисей предложена следующая процедура: сразу же после осаждения гидроокиси железа превращается в липидокрокит пропусканием воздуха через водную суспензию гидроокисей



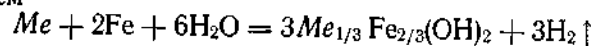
Образующаяся рентгеноаморфная масса при старении дегидратируется и переходит в упорядоченное состояние, свойственное структуре феррита. Скорость ферритизации зависит как от степени неоднородности растворов, так и от способности отдельных гидроокисей к дегидратации. Если хотя бы один из компонентов системы легко дегидратируется, это свойство в известной мере присуще и твердому раствору. Напротив, устойчивость к дегидратации обоих компонентов системы, например $\text{Cu}(\text{OH})_2$ — $\text{Fe}(\text{OH})_2$, затрудняет процесс старения и образования ферритов.

Хотя гидроокись $\text{Fe}(\text{OH})_2$ неизоморфна, $\text{Me}(\text{OH})_2$ -ферриты со структурой шпинели иногда получают совместным осаждением Fe^{3+} с двухвалентными металлами. При использовании концентрированных растворов и высоких значениях pH осадителя ($\text{pH} > 12$) удается избежать образования механических смесей. Рентгеноаморфная масса, возникающая при энергичном смешении растворов и находящаяся в метастабильном состоянии, при нагреве с маточным раствором до 80—100°С превращается в ферромагнитную шпинель, минуя стадию механических смесей.

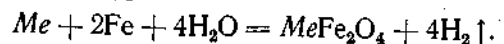
Высокие значения pH, необходимые для полного и быстрого осаждения, удалось осуществить лишь применением сильных щелочей NaOH и KOH. Между тем адсорбция ионов Na^+ и K^+ сильно ухудшает свойства продукта. При удалении ионов натрия из соосажденной массы в оптимальных условиях удастся получить высококачественные порошки марганец-цинковых ферритов. Вместе с тем получение магнийсодержащих ферритов гидроокисным методом весьма затруднено, а литийсодержащих ферритов вообще невозможно.

Весьма заманчив электрохимический способ соосаждения гидроокисей, основанный на анодном растворении металлов. Анализ равновесных электрохимических диаграмм: электродный потенциал pH раствора для систем типа Me — H_2O показал принципиальную возможность одновременного образования гидроокисей железа и других металлов. Электрохимический метод получения ферритовых порошков имеет несомненное преимущество перед обычным методом соосаждения гидроокисей. Он позволяет периодический процесс осаждения сделать по существу непрерывным, так как при электролизе происходит саморегенерация

осадителя. Изменения, происходящие в системе, можно выразить уравнением

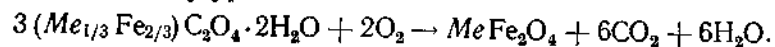


или (в случае, когда скорость дегидратации соизмерима со скоростью соосаждения) уравнением



При получении ферритов анодным растворением металлов отпадает необходимость в их предварительной очистке, поскольку переход отдельных компонентов в осадок происходит лишь при определенных значениях электродного потенциала. Так как pH раствора в процессе осаждения практически не изменяется, как это имеет место при химическом осаждении, можно ожидать, что полученные осадки гидроокисей или окислов отличаются высокой степенью гомогенности. Вместе с тем, вопрос об универсальности электрохимического метода остается открытым.

Оксалаты двухвалентных металлов Fe, Mg, Mn, Ni, Co и Zn изоморфны друг другу и образуют непрерывные или ограниченные ряды твердых растворов. Из числа распространенных ферритообразующих элементов лишь медь и литий не входят в эти растворы. Термическое разложение смешанных оксалатов на воздухе при сравнительно невысоких температурах ($T \leq 500^\circ C$) приводит к образованию феррита по схеме:



Указанная реакция является суммарной и не отражает последовательности процессов, происходящих при разложении оксалатов. Серьезный недостаток оксалатного метода получения ферритовых порошков — значительное различие скорости осаждения индивидуальных оксалатов. Даже при больших пересыщениях, создаваемых смешением достаточно концентрированных растворов, содержащих ионы Me^{2+} и $C_2O_4^{2-}$, отдельные оксалаты переходят в осадок дифференцированно и весь цикл кристаллизации завершается лишь через несколько часов. В порядке возрастания скорости кристаллизации оксалаты образуют следующий ряд: NiC_2O_4 , FeC_2O_4 , ZnC_2O_4 , MnC_2O_4 , MgC_2O_4 .

В соосажденных оксалатах первые порции кристаллов обогащены легко кристаллизующимися компонентами, а последние — трудно кристаллизующимися. Вместе с тем оптимизация условий осаждения оксалатов дала возможность в ряде случаев получить достаточно однородные ферритовые порошки.

Помимо метода соосаждения, оксалаты можно использовать в методах распылительной сушки, замены растворителя и криохимической кристаллизации. При этом наиболее удобны растворимые комплексы типа $N_3Me(C_2O_4) \cdot 3H_2O$, где $N = NH_4^+$, Li^+ , Na^+ , а $Me = Fe$. Эти комплексы используются, в частности, для получения высокооднородных литийсодержащих ферритовых порошков.

Следует упомянуть также о возможности получения смешанных оксалатов взаимодействием суспензии окислов, гидроокисей или карбонатов двухвалентных металлов Cu, Zn, Mn, Mg, Co, Cd, Ca со щавелевой кислотой. Такое взаимодействие уже при комнатной температуре протекает практически до конца образования недиссоциированных H_2O или летучих CO_2 продуктов. Достоинством метода является отсутствие каких-либо загрязнений (неизбежных при осаждении оксалатов из растворимых солей) и полное соответствие исходного состава материала составу продукта. К сожалению, окись железа не может быть соосаждена в форме оксалата и вводится дополнительно.

Средние углекислые соли многих двухвалентных металлов Mg, Co, Fe, Ni, Zn, Mn, Cd и Ca кристаллизуются в ромбодрической структуре типа кальцита и образуют друг с другом непрерывные или ограниченные ряды твердых растворов. Анализ равновесных электрохимических диаграмм окислительный потенциал — pH раствора для систем типа $Me-H_2O-CO_2$ показал принципиальную возможность получения смешанных карбонатов, содержащих Fe, Mn, Mg и другие катионы. К сожалению, из-за отсутствия данных об энергии образования основных карбонатов указанные выше диаграммы были построены без учета равновесий с участием основных карбонатов. Между тем при осаждении Mg, Mn и Zn в обычных условиях образуются не средние, а основные соли.

Соосаждение ферритообразующих катионов бикарбонатом аммония лежит в основе внедренного в промышленность способа получения марганец-цинковых ферритовых порошков.

Сульфаты и нитраты большинства ферритообразующих элементов хорошо растворимы в воде и практически не образуют солевых твердых растворов. Выше было показано, что сокристаллизация ферритообразующих компонентов в виде высокооднородных механических смесей возможна лишь при больших степенях пересыщения в системе соль—вода, а их можно создать только при криохимической кристаллизации. Сульфаты и нитраты не нашли применения в методах замены растворителя и распылительной сушки, так как ферритовые порошки, полученные этими методами, имеют значительные флуктуации состава. Вместе с тем применение метода криохимической кристаллизации позволяет в случае необходимости получать оптически прозрачную керамику из порошков, синтезированных в свою очередь из высокооднородных механических смесей сульфатов (окись алюминия, легированная MgO) и нитратов (твердый раствор цирконат—титанат свинца, легированный La_2O_3). Это безусловно свидетельствует о больших потенциальных возможностях криохимического метода синтеза высокоомогенных поликристаллических ферритовых порошков из механических смесей сульфатов или нитратов.

Возможность использования сульфатов и нитратов для гомогенизации ферритообразующих компонентов в полной мере отно-

сится и к другим растворимым солям, включая хлориды, бромиды, формиаты и ацетаты.

Соли типа шенитов с общей формулой $Me^{2+} N_2^+ (RO_4^-)_2 \cdot 6H_2O$, где $Me^{2+} = Mg, Mn, Ni, Co, Fe, Cu, Zn$ или Cd ; $N^+ = Li, Na, K, Rb, Cs$ или NH_4 ; $R = S, Se, Te$ или Cr , с успехом использовали для гомогенизации ферритообразующих компонентов методами как равновесной, так и неравновесной кристаллизации. Из многочисленных представителей этого класса для синтеза ферритов представляют интерес такие, у которых в качестве N выступают ионы NH_4^+ , Li^+ и Na^+ , а R соответствует S . Известно, что эти соединения имеют одинаковую моноклинную структуру с довольно близкими значениями параметров решетки. Каждая элементарная ячейка содержит две формульные единицы. Подобие структуры обуславливает способность шенитов образовывать общую кристаллическую решетку практически при любых соотношениях компонентов.

Способность к образованию непрерывных рядов твердых растворов при любых соотношениях компонентов, по-видимому, связана с большим размером элементарной ячейки шенитов, превосходящим этот параметр для других солей. Как следствие, при взаимном замещении ионов, даже значительно различающихся по размерам (Mg^{2+} и Mn^{2+}), объем элементарной ячейки изменяется сравнительно мало, что необходимо для образования твердых растворов. Другое преимущество шенитов — хорошая растворимость в воде, резко изменяющаяся с изменением температуры. Оба свойства шенитов легли в основу равновесных методов получения изоморфных смесей. Одновременно с этим твердые растворы солей типа шенитов с успехом используют в методах замены растворителя и криохимической кристаллизации. Эффективность шенитных твердых растворов как исходных веществ для получения высокоомогенных ферритовых порошков была показана на примерах $Mg-Mn$, $Ni-Co$, $Ni-Zn$ и других ферритов.

Таким образом, одна и та же ферритовая композиция может быть получена различными методами. При выборе конкретной формы исходных соединений и конкретного метода гомогенизации ферритообразующих компонентов следует учитывать следующие факторы: 1) простоту и доступность метода; 2) экономичность; 3) воспроизводимость; 4) возможность получения ферритового порошка с высокой химической однородностью; 5) возможность получения ферритового порошка с высокой активностью к спеканию.

В принципе все перечисленные факторы одинаково важны. Однако по технологическим соображениям предпочтение отдают (часто совершенно необоснованно) тем методам гомогенизации, которые удовлетворяют лишь первым трем требованиям, хотя в условиях микроминиатюризации магнитных элементов для получения высококачественных изделий исключительную важность имеет химическая однородность и активность ферритовых

порошков. Определяемая активностью высокая способность порошков к спеканию дает возможность получать плотные ферритовые изделия с необходимой механической прочностью. Именно поэтому при выборе конкретного метода гомогенизации необходимо в первую очередь учитывать важнейший из факторов — возможность получения ферритовых порошков с высокой активностью.

Итак, нами рассмотрены равновесные и неравновесные методы кристаллизации солей, а также специфические формы соединений, в виде которых может быть осуществлена гомогенизация ферритообразующих компонентов. К сожалению, до сих пор в литературе, посвященной химическим методам гомогенизации, используется не совсем точная терминология. Вместо термина «оксалатный (сульфатный, шенитный, гидроокисный) метод гомогенизации ферритообразующих компонентов» используется термин «оксалатный (соответственно сульфатный, шенитный, гидроокисный и т. п.) метод получения ферритов». Неточность последнего термина очевидна. Действительно, получение ферритов из солевых твердых растворов или высокооднородных солевых смесей осуществляется путем дегидратации и термического разложения. В зависимости от условий проведения этих процессов продуктом реакции может быть либо феррит, либо индивидуальные оксиды, дальнейшее взаимодействие которых приводит к получению продукта. Естественно, образование индивидуальных оксидов в качестве промежуточных продуктов нежелательно, поскольку указывает на то, что высокая химическая однородность, достигнутая на стадии химической гомогенизации ферритообразующих компонентов, нарушена в процессах дегидратации и термического разложения. Достижение той или иной степени гомогенности ферритообразующих компонентов при совместной кристаллизации их солей (гидроокисей) не гарантирует получения феррита, имеющего ту же степень гомогенности. Необходимо отметить, что непосредственный переход твердый раствор (высокооднородная смесь солей) → однофазный ферритовый порошок может быть осуществлен лишь при строгой оптимизации процессов дегидратации и термического разложения. В разделе 8 настоящей главы рассматриваются пути осуществления указанных процессов в оптимальных условиях.

Итак, говоря о «методе получения феррита» имеют в виду не только стадию гомогенизации ферритообразующих компонентов при совместной кристаллизации их солей (гидроокисей), но и стадию дегидратации и термического разложения, проводимые в оптимальных условиях.

Название «оксалатный метод» отражает лишь форму соединений, использованных для гомогенизации ферритообразующих компонентов. Вместе с тем следует обязательно указывать способ кристаллизации, так как твердые растворы оксалатов могут быть получены методами соосаждения, распылительной сушки, замены

растворителя или криохимической кристаллизации из раствора аммонийно-оксалатных комплексов.

Таким образом, недостаточно говорить об «оксалатном методе получения магний-марганцевых или литий-натриевых ферритов». Необходимо указывать, что, например, при получении магний-марганцевого феррита марки 1, ЗВТ был использован метод химической гомогенизации. Для этого ферритообразующие компоненты сосаждались в виде оксалатов или при получении литий-натриевого феррита марки 100П гомогенизация ферритообразующих компонентов осуществлялась методом криохимической кристаллизации (распылительной сушки, замены растворителя) твердых растворов солей типа триаммонийоксалата железа. Указание метода кристаллизации несет важную информацию, в первую очередь, о степени гомогенности ферритообразующих компонентов и о гранулометрическом составе продукта кристаллизации.

2. ХИМИЧЕСКАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ ФЕРРИТОВЫХ ПОРОШКОВ, ОБУСЛОВЛЕННАЯ СПОСОБОМ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ, И МЕТОДЫ ЕЕ ОЦЕНКИ

В связи с чувствительностью некоторых магнитных параметров к степени химической однородности феррита следует рассмотреть причины возникновения флуктуаций химического состава:

1. Неравномерность распределения компонентов в исходной смеси окислов. Существующие в настоящее время методы смешения (например, мокрый помол в вибромельнице) обеспечивают измельчение индивидуальных окислов вплоть до частиц размером 10^{-5} см. Элементарные расчеты показывают, что каждая такая частица содержит 10^7 — 10^8 молекул MeO . Таким образом, исходная механическая смесь имеет гигантские флуктуации химического состава.

2. Неравномерность развития реакционной зоны при протекании реакции. Исходная при получении многокомпонентных ферритов $Me'_xMe''_yMe'''_zFe_{3-x-y-z}O_{4+y}$ механическая смесь состоит из нескольких индивидуальных окислов $Me'O$, $Me''O$, $Me'''O$ и Fe_2O_3 . Поэтому образование феррита может протекать только в местах контакта $Me'O$, $Me''O$ или $Me'''O$ с Fe_2O_3 . Важно подчеркнуть, что на этой стадии продуктом твердофазной реакции обычно являются моноферриты $MeFe_2O_4$ ($Me = Me', Me'', Me'''$). Параллельно с образованием моноферритов в местах контактов окислов $Me'O$, $Me''O$ и $Me'''O$ протекает их взаимодействие (если оно в принципе возможно) с образованием твердых растворов окислов. Таким образом, первичные продукты твердофазной реакции различаются по химическому составу, флуктуации которого сохраняются. В ходе твердофазной реакции уменьшается также число дефектов кристаллической решетки, обусловленных химической, термической и механической предисторией

исходных окислов. Поэтому вторая, гомогенизирующая стадия процесса — образование однородного ферритового порошка $Me'_xMe''_yMe'''_zFe_{3-x-y-z}O_{4+y}$ — происходит в материалах, в значительной мере утративших свою способность к взаимной диффузии.

3. Относительно невысокая скорость обмена кислородом между ферритом и газовой фазой. Происходящее на первой стадии процесса образование различных продуктов твердофазной реакции приводит к существенным флуктуациям не только катионного состава, но и к заметным колебаниям содержания кислорода в объеме вещества. Учитывая невысокую скорость обмена кислорода между конденсированной и газовой фазами, при температурах твердофазного синтеза (800 — $1000^\circ C$) можно ожидать, что неоднородности состава по кислороду сохраняются и на второй, гомогенизирующей стадии процесса образования феррита и будут оказывать существенное воздействие на устойчивость флуктуаций катионного состава феррита.

4. Проведение твердофазной реакции в условиях (парциальное давление кислорода и температура), исключающих возможность существования однофазного ферритового материала (см. раздел 3). Можно было ожидать, что после завершения второй, гомогенизирующей стадии твердофазного синтеза продукт реакции практически не имеет химических неоднородностей. Однако разброс структурно чувствительных свойств ферритов свидетельствует об обратном. Более того, неоднородности химического состава не исчезают полностью при увеличении продолжительности термической обработки и при дальнейшем повышении температуры вплоть до температур спекания ферритовых изделий (1300 — $1400^\circ C$). Относительно высокая стабильность флуктуаций химического состава позволяет ввести понятие *остаточной химической неоднородности* как характеристики метода получения многокомпонентных ферритовых порошков.

Чтобы установить причину устойчивости неоднородности химического состава, рассмотрим ее термодинамические аспекты.

Так, в ABO_2 (например, $LiFeO_2$) с идеальной кислородной подрешеткой можно выделить две равные по объему области составов $A_{1-x}B'_xO_2$ и $A'_{1-x}B_{1-x}O_2$. Процесс исчезновения флуктуаций химического состава в этом случае описывается реакцией



Применение закона действующих масс к уравнению (58) дает соотношение

$$K = \frac{a_{A'} a_{B''}}{a_{A''} a_{B'}} = \frac{f_{A'} f_{B''}}{f_{A''} f_{B'}} \frac{C_{A'} C_{B''}}{C_{A''} C_{B'}}, \quad (59)$$

где K — константа равновесия, описывающая процесс исчезновения флуктуаций химического состава; a — активность компонентов A и B в первой и второй областях; f_i и C_i — коэффициенты активности и концентрации соответственно.

Благодаря близости составов $A'_{1-x}B'_{1+x}O_2$ и $A'_{1+x}B'_{1-x}O_2$ с хорошим приближением можно полагать $f_{A'} = f_{A''}$ и $f_{B'} = f_{B''}$. Выражение (59) принимает вид:

$$K = \frac{C_A \cdot C_{B''}}{C_{A'} \cdot C_{B'}} = \frac{(1-x)^2}{(1+x)^2}.$$

Учитывая, что из одного моля $A'_{1-x}B'_{1+x}O_2$ в $A'_{1+x}B'_{1-x}O_2$ переносится x г-ионов B , а в обратном направлении то же количество г-ионов A , изменение свободной энергии процесса можно оценить по формуле:

$$\Delta G = -xRT \ln K = 2xRT \ln \frac{1+x}{1-x}. \quad (60)$$

Расчеты по уравнению (60) приводят к результатам, приведенным в табл. 23.

Из расчетов следует, что движущая сила процесса (ΔG) исчезновения флуктуаций химического состава не превышает величины 5 кал/г-моль, что на три порядка меньше свободной энергии образования феррита из окислов. Кроме того, присутствующие в реальном поликристаллическом образце пространственные дефекты типа дислокаций способствуют дополнительной стабилизации неоднородностей химического состава, играя роль «ловушек», стабилизирующих положение флуктуаций. Необходимо отметить, что вероятность образования флуктуаций химического состава в идеальном однородном соединении столь же мала, как и вероятность их исчезновения. С этой точки зрения исключительно важную роль приобретают методы химической гомогенизации, приводящие к непосредственному переходу твердый раствор (высокооднородная смесь солей) — однофазный ферритовый порошок без выделения индивидуальных окислов в качестве промежуточных продуктов реакции и получению ферритовых порошков без остаточных химических неоднородностей.

ТАБЛИЦА 23
Изменение свободной энергии
процесса исчезновения
флуктуаций химического
состава

| x | ΔG , кал г-моль ABO_2 | ΔG , кал г-атом A |
|-------|---------------------------------------|--------------------------------|
| 0,001 | 0,01 | 10 |
| 0,005 | 0,20 | 40 |
| 0,010 | 0,50 | 50 |
| 0,020 | 2,0 | 100 |
| 0,030 | 4,5 | 150 |

Обычными методиками контроля, основанными на использовании химического анализа, как правило, нельзя установить остаточную химическую неоднородность материалов. Для этой цели применяют метод рентгеновского локального анализа (микрорентгеноспектральный анализ), который позволяет непосредственно определять химический состав материала в отдельных участках; однако достаточно точно этим методом можно анализировать

участки образца диаметром не менее 1 мкм, что, как правило, значительно превосходит размер флуктуаций химического состава¹. Существенным неудобством метода является также то, что надежные данные получаются лишь с поверхности высокоплотных спеченных образцов ферритов.

В связи с этим используемые в настоящее время методы оценки остаточной химической неоднородности основаны на измерении свойств, заметно реагирующих на изменение состава. Указанные методы не позволяют количественно оценить ни размер флуктуаций химического состава, ни их состав. Они, как правило, могут служить лишь достаточно чувствительным индикатором появления флуктуаций химического состава при возможности сопоставления измеряемого образца с эталоном, в котором флуктуации либо заведомо отсутствуют, либо сведены к минимуму.

Одним из первых для этой цели был использован метод измерения истинной теплоемкости. При измерении истинной теплоемкости C_p феррита магния в зависимости от температуры было обнаружено, что характер изменения C_p вблизи точки Кюри существенно зависит от способа синтеза феррита. Для образца, приготовленного из соосаженных гидроокисей, ферромагнитное превращение оказалось размытым на 30—40° С, тогда как образцы, полученные из изоморфных шенитов, характеризовались λ -образным скачком C_p в точке Кюри. Поскольку λ -образный характер превращения специфичен только для совершенно гомогенного материала, то любое уширение максимума может служить критерием неоднородности. Эффективность метода измерения истинной теплоемкости была подтверждена изучением различных ферритов в адиабатическом калориметре, работающем по принципу непрерывного нагрева. На рис. 38 изображены кривые $C_p = f(T)$ для феррита никеля, приготовленного в одинаковых условиях из механической смеси сульфатов (кривая 1), изоморфных шенитов (кривая 2) и соосаженных оксалатов (кривая 3). Очевидно, что предистория

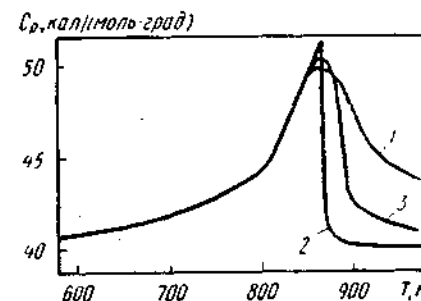


Рис. 38. Теплоемкость (C_p) феррита никеля с различной химической предисторией: образцы получены разложением: 1 — механической смеси сульфатов; 2 — изоморфных шенитов; 3 — соосаженных оксалатов

¹ На рис. 38 изображены кривые $C_p = f(T)$ для феррита никеля, имеющего различную химическую предисторию. Примечательно, что рентгенолокальный анализ, использованный для оценки однородности химического состава этих образцов, показал постоянство состава по объему каждого из них. Вместе с тем температурные измерения истинной теплоемкости однозначно свидетельствуют о наличии флуктуаций химического состава, по крайней мере, в двух образцах (см. пояснение в тексте).

ферритового материала существенно влияет на характер изменения теплоемкости в области температур Кюри: наиболее гомогенным является образец NiFe_2O_4 , синтезированный из твердых растворов солей типа шенитов. Аналогичные результаты были получены при изучении многокомпонентных ферритов.

Другой метод оценки химической неоднородности ферритовых материалов основан на измерении намагниченности в интервале температур, включающем точку Кюри. В соответствии с существующими теориями, намагничивание ферромагнетиков вблизи температуры Кюри может быть описано следующими уравнениями:

в области температур $T < T_c$

$$\frac{\sigma_s}{\sigma_0} = D \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^f, \quad (61)$$

где σ_s — удельная самопроизвольная намагниченность вблизи точки Кюри T_c ; σ_0 — удельная самопроизвольная намагниченность при 0 K; D и f — критические параметры;

при $T = T_c$

$$\sigma_i = CH^\delta, \quad (62)$$

где σ_i — намагниченность парапроцесса (истинное намагничивание); H — напряженность поля; C и δ — критические параметры;

в области температур $T > T_c$

$$(\chi_i)_0^{-1} = A(T - T_c)^\gamma, \quad (63)$$

где $(\chi_i)_0$ — начальная восприимчивость парапроцесса вблизи точки Кюри со стороны высоких температур; A и γ — критические параметры.

Анализ экспериментальных кривых $H(\delta)^2/\sigma$ дает возможность оценить точные значения точки Кюри и критические параметры

ТАБЛИЦА 24

Сравнение критических параметров магнитных превращений никель-цинковых ферритов, полученных различными методами

| Состав феррита | $T < T_c$ | | $T = T_c$ | |
|---|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| | f | D | δ | C |
| $\text{Ni}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ | $1,19 \pm 0,06$ $0,63 \pm 0,03$ | $2,1 \pm 0,2$ $1,2 \pm 0,1$ | $0,32 \pm 0,02$ $0,34 \pm 0,02$ | $0,25 \pm 0,03$ $0,61 \pm 0,05$ |
| $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ | $0,87 \pm 0,04$ $0,70 \pm 0,03$ | $1,6 \pm 0,1$ $1,3 \pm 0,1$ | $0,39 \pm 0,03$ $0,34 \pm 0,02$ | $0,31 \pm 0,03$ $0,72 \pm 0,04$ |
| $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ | $0,85 \pm 0,05$ $0,52 \pm 0,03$ | $1,23 \pm 0,08$ $0,81 \pm 0,05$ | $0,35 \pm 0,02$ $0,35 \pm 0,02$ | $0,53 \pm 0,04$ $0,95 \pm 0,06$ |

Примечание. В первой строке приведены данные для ферритов, приготовленных из твердых растворов солей типа шенитов.

перехода. В табл. 24 представлены значения соответствующих параметров для ряда Ni-Zn -ферритов, приготовленных керамическим методом и термическим разложением солевых твердых растворов типа шенитов, синтезированных в свою очередь методом замены растворителя. Полученные данные были использованы также для расчета скачка теплоемкости ΔC_p (см. табл. 24). Образцы, приготовленные из солевых твердых растворов, характеризуются значительным скачком теплоемкости по сравнению с образцами, приготовленными керамическим методом, что подтверждает высокую химическую однородность первых по сравнению со вторыми.

Табл. 24 показывает, в какой мере способ приготовления и обусловленная им степень химической неоднородности ферритовых образцов влияют на критические параметры магнитного перехода. Параметры δ и γ , описывающие поведение ферритмагнетиков при $T > T_c$, практически не зависят от метода получения ферритового порошка, тогда как параметр f , характеризующий поведение σ_s в зависимости от температуры, для ферритмагнетиков в окрестности точки Кюри при $T < T_c$ заметно уменьшается при переходе от керамического метода получения к химическому методу гомогенизации ферритообразующих компонентов, причем для химически однородных образцов эта величина близка к $1/2$, даваемой теорией молекулярного поля и термодинамической теорией фазовых переходов.

Еще более чувствительны к изменению способа приготовления ферритовых порошков коэффициенты A , C , D в уравнениях (61—63). Достаточно сказать, что коэффициент A возрастает почти в три раза при переходе к образцам с высокой химической однородностью.

Эффективность метода измерения магнитной проницаемости иллюстрируется рис. 39 на примере никель-цинк-кобальтового феррита. Легко видеть, что ферритовые порошки, полученные

керамическим методом, характеризуются плавным изменением величины $d\mu/dT$ в широком температурном интервале вблизи точки Кюри. Напротив, ферритовые порошки, полученные термическим разложением твердых растворов солей типа шенитов, до точки Кюри имеют постоянное значение $d\mu/dT$, а в точке $T = T_c$ зависимость $\mu_n = f(T)$ резко убывает.

Существуют также методы оценки степени химической однородности, применимые к отдельным ферритовым системам. Одним из них является измерение намаг-

ферритов,

| $T > T_c$ | | $\Delta C_p \cdot 10^4$ |
|-----------------|---------------|-------------------------|
| γ | A | |
| $1,35 \pm 0,03$ | $8,9 \pm 0,8$ | 0,19 |
| $1,30 \pm 0,03$ | $22,0 \pm 2$ | 20,0 |
| $1,38 \pm 0,04$ | $4,8 \pm 0,4$ | 0,12 |
| $1,30 \pm 0,03$ | $15,0 \pm 1$ | 7,9 |
| $1,30 \pm 0,03$ | $2,6 \pm 0,2$ | 0,30 |
| $1,31 \pm 0,03$ | $7,9 \pm 0,5$ | 15,1 |

керамическим способом, во второй — для

ниченности насыщения как функции температуры для ферритов, имеющих точку компенсации T_k . Эффективность этого метода была проверена на примере феррита-хромита никеля $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ (где $x = 0,95; 1,00$ и $1,05$), полученного керамическим методом и термическим разложением однородной смеси сульфатных солей, синтезированных в свою очередь методом замены растворителя. Как видно на рис. 40, высокооднородный ферритовый порошок, полученный с использованием метода химической гомогенизации, ха-

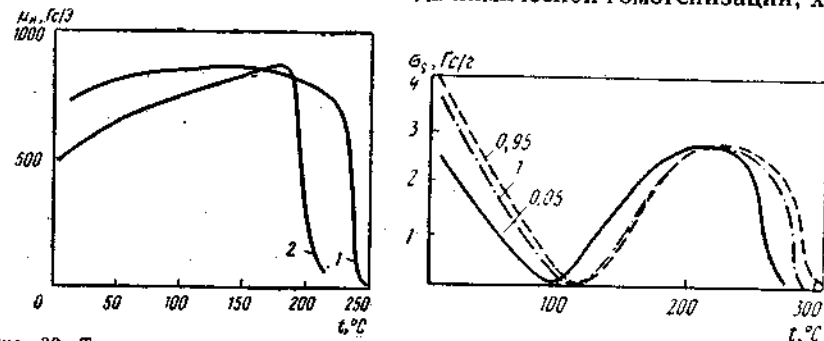


Рис. 39. Температурная зависимость начальной магнитной проницаемости μ_i образца $\text{Co}_{0,01}\text{Zn}_{0,39}\text{Ni}_{0,60}\text{Fe}_2\text{O}_4$, полученного методами: 1 — керамическим; 2 — разложением твердых растворов солей типа шенитов

Рис. 40. Температурная зависимость намагниченности насыщения феррита-хромита никеля $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$, полученного с помощью метода замены растворителя, в области точки компенсации при температуре спекания 1250°C . Цифры на кривых — значения x

рактеризуется полной компенсацией магнитных моментов под решеток A и B в точке компенсации. Для ферритового порошка, полученного керамическим методом (рис. 41), минимум на кривой $\sigma_s = f(T)$ размыт, а полная компенсация не достигается даже для образца, подвергавшегося длительной механической гомогенизации.

Кроме того, у ферритов, имеющих точку компенсации, наблюдается структурно чувствительный раздвоенный максимум коэрцитивной силы H_c вблизи T_k . Из рис. 42 видно, что применение химических методов гомогенизации позволяет получить материалы, в которых наблюдаются значительно более четкие максимумы H_c вблизи T_k . Что касается минимального значения величины H_c (наблюдаемого при $T = T_k$), то оно может служить дополнительным подтверждением весьма высокой химической однородности: при полной магнитной компенсации в точке $T = T_k$ коэрцитивная сила должна быть равна нулю, поскольку феррит становится совершенно аналогичным скомпенсированному антиферромагнетику. Однако у ферритов, полученных керамическим методом, не удается достигнуть столь низких значений H_c в области «магнитной компенсации». Более того, при непродолжительной механической гомогенизации раздвоенный максимум коэрцитивной силы, столь характерный для ферритов с точкой компенсации (рис. 43), вообще исчезает.

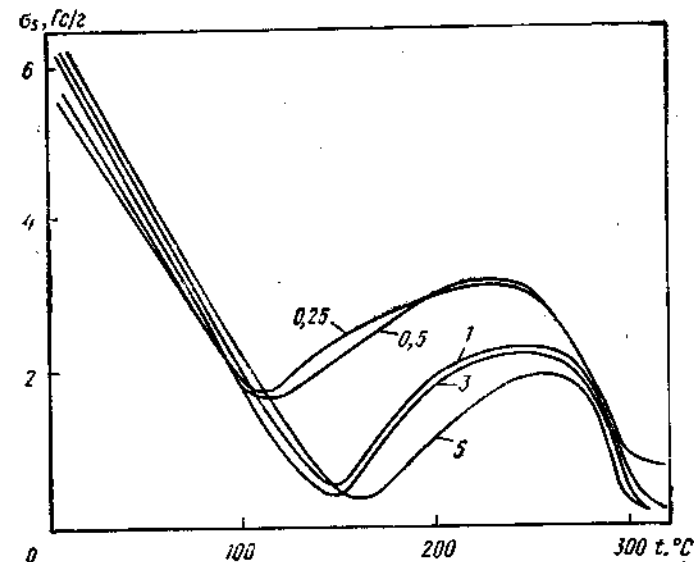


Рис. 41. Температурная зависимость намагниченности насыщения феррита-хромита никеля NiFeCrO_4 , полученного керамическим методом в области точки компенсации при температуре спекания 1250°C . Цифры на кривых — время механической гомогенизации окислов, ч

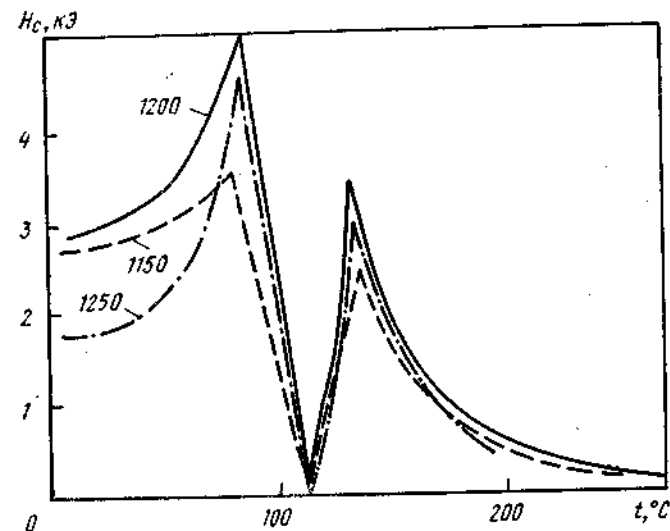


Рис. 42. Температурная зависимость коэрцитивной силы феррита-хромита никеля NiFeCrO_4 , полученного с помощью метода замены растворителя, в области точки компенсации. Цифры на кривых — температура спекания, $^\circ\text{C}$

Одна из актуальных задач вычислительной техники — повышение термостабильности ферритовых элементов памяти — иногда решается введением микроколичеств феррита кобальта (0,1—0,3%), обладающего большой по величине и положительной по знаку константой анизотропии. Учитывая, что другие ферриты имеют отрицательную анизотропию, которая на два—три порядка ниже, чем у феррита кобальта, можно ожидать компенсирующего эффекта. Эффект введения кобальта определяется равномерностью его распределения в структуре. Для оценки распределения исполь-

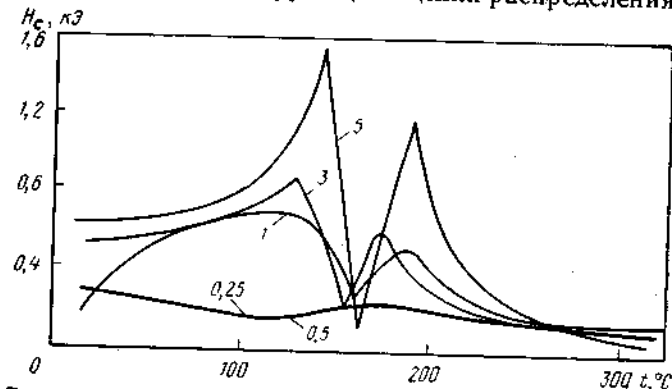
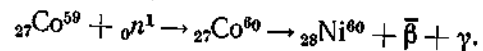


Рис. 43. Температурная зависимость коэрцитивной силы феррита-хромита никеля NiFeCrO_4 , полученного керамическим методом в области точки компенсации. Цифры на кривых — время механической гомогенизации окислов, ч

зуется метод взаимодействия стабильного изотопа кобальта с нейтронами:



Очевидно, что интенсивность жесткого γ -излучения пропорциональна количеству кобальта в пробе. Анализ микропроб, произвольно выбранных из объема ферритовой шихты, позволяет судить о гомогенности распределения в ней кобальта.

3. РАВНОВЕСНЫЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ФЕРРИТОВ

Все ферриты (за немногим исключением), используемые в промышленности, являются сложными химическими композициями. Синтез таких композиций с однофазной структурой возможен благодаря тому, что ферриты образуют друг с другом непрерывные или ограниченные ряды твердых растворов. В ферритах со структурой идеальной шпинели $\text{Me}_{n_1}^{q_1}\text{Me}_{n_2}^{q_2}\text{Me}_{n_3}^{q_3}\text{Fe}_{n_4}^{q_4}\text{O}_4$ могут встречаться ионы со степенью окисления от I до VI. При этом должны соблюдаться следующие условия: а) $\sum_{i=1}^4 n_i q_i = 8$; б) $\sum_{i=1}^4 n_i = 3$.

Ферриты со структурой граната, перовскита, магнетоплюмбита также обладают способностью замещать основные составляющие

решетки на другие ионы. Эта способность и явилась основой для получения различных ферритов с многообразными электрическими и магнитными свойствами. Особенно следует отметить, что эти свойства изменяются с составом немонотонно и не могут быть предсказаны заранее.

Рассматривая ферриты как фазы переменного состава, следует иметь в виду не только вероятность катионных замещений, но и возможность изменения атомного соотношения $\sum \text{Me}/\text{O}$ в пределах существования данной кристаллической структуры.

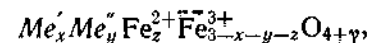
Так, для феррита $\text{Me}_x'\text{Me}_y''\text{Fe}_z^{2+}\text{Fe}_{3-x-y-z}^{3+}\text{O}_4$, где Me' — ионы, имеющие степень окисления +2, Me'' — ионы, имеющие степень окисления +3, Fe — ионы, имеющие переменную степень окисления +2 или +3, условие электронейтральности

$$2x + 3y + 2z + 3(3 - x - y - z) = 8$$

показывает, что идеальное соотношение $\sum \text{Me}/\text{O} = 3/4$ может быть реализовано только тогда, когда $\sum \text{Me}^{2+}/\sum \text{Me}^{3+} = 1/2$.

Однако в реальных кристаллических структурах эти соотношения практически не реализуются. Более того, получение оптимальных структурно чувствительных свойств, как правило, возможно лишь при максимальных (в пределах существования однофазной шпинели) отклонениях от соотношения $\sum \text{Me}/\text{O} = 3/4$.

Таким образом, в общем случае ($\sum \text{Me}/\text{O} \neq 3/4$) формулу феррита целесообразно представить в виде



где γ — коэффициент, учитывающий изменение атомного соотношения $\sum \text{Me}/\text{O}$.

Из условия электронейтральности $2x + 3y + 2z + 3(3 - x - y - z) = 8 + 2\gamma$ следует, что $\gamma = 1/2(1 - x - z)$.

Причина изменения концентрации кислорода в конденсированной фазе — взаимодействие с газовой фазой, определяемое совокупностью термодинамических и кинетических параметров: температуры, давления кислорода, продолжительности взаимодействия и т. д.

Рассмотрим взаимодействие феррита с газовой фазой. В условиях равновесия химический потенциал кислорода в газовой фазе μ_{O_2} равен химическому потенциалу кислорода, входящему в состав феррита. Очевидно, что при фиксированной температуре для данного феррита существует только одно значение парциального давления кислорода, которое отвечает равновесному

$$\ln P_{\text{O}_2} = \frac{\mu_{\text{O}_2} - \mu_{\text{O}_2}^0}{RT},$$

где $\mu_{\text{O}_2}^0$ — химический потенциал чистого кислорода при $P_{\text{O}_2} = 1$ атм.

Рассмотрим феррит $Me_xMe_yFe_{3-x-y}O_4$ для случая, когда парциальное давление кислорода в газовой фазе станет меньше равновесного. Очевидно, что для замкнутой системы феррит — газовая фаза такое состояние является неустойчивым и должно сопровождаться потерей кислорода шпинелью вплоть до выравнивания химических потенциалов кислорода в конденсированной и газовых фазах.

По мере удаления кислорода из феррита в решетке последнего создается избыток металлических атомов ($\Sigma Me/O > 3/4$). Некоторые из них, например, в ферритах лития, цинка и кадмия, склонны покидать решетку вместе с кислородом, другие стремятся занять новые позиции в катионных подрешетках. Однако поскольку все катионные узлы, характерные для идеальной решетки шпинели, уже заняты, металлические атомы занимают узлы, являющиеся фактически междоузлиями по отношению к шпинельной структуре. Для большинства ферритов этот процесс может осуществляться лишь в ограниченных масштабах в пределах однофазной шпинельной структуры. Дальнейшее же удаление кислорода сопровождается выделением новой, чаще всего вюститной фазы, легко обнаруживаемой микроструктурным анализом. Не исключено, что удаление кислорода из стехиометрического феррита $Me_xMe_yFe_{3-x-y}O_4$ в пределах стабильности шпинельной структуры может приводить и к образованию вакансий в анионной подрешетке.

Рассмотрим, что происходит с ферритом $Me_xMe_yFe_{3-x-y}O_4$, когда давление кислорода в окружающей среде превышает равновесное. Очевидно, что такое состояние системы также неустойчиво и сопровождается переходом кислорода из газовой фазы в решетку шпинели. Атомы кислорода, адсорбированные на поверхности кристалла, оттягивают недостающие им электроны от катионов и превращаются в ионы кислорода, достраивая кубическую решетку. В металлических подрешетках должны образовываться вакансии, общее число которых равно трем на каждые четыре иона кислорода, дополнительно встроенных в решетку. Естественно, что этот процесс также ограничен некоторой предельной концентрацией дефектов, выше которой структура шпинели становится нестабильной и разрушается с образованием гематитовой фазы. Накопление вакансий, вызванное растворением в шпинели избыточного кислорода, снижает величину парциальной энthalпии кислорода в феррите, т. е. ослабляет энергию связи кислорода с металлами.

Таким образом, величина γ в формуле $Me_xMe_yFe_{3-x-y}O_{4+\gamma}$ не только учитывает изменение атомного соотношения $\Sigma Me/O$, но и характеризует концентрацию доминирующих точечных дефектов, оказывающих существенное влияние на магнитные и электрические свойства ферритов. Этот подход в полной мере распространяется на ферриты со структурами граната, перовскита и магнетоплюмбита. Вместе с тем необходимо отметить, что изме-

нение атомного соотношения $\Sigma Me/O$ в фазах с указанными структурами чрезвычайно мало по сравнению со шпинельными фазами. Этим в значительной мере и определяется ограниченная информация о равновесных условиях образования ферритов в системах $Me-Fe-O$, где возможно появление соединений со структурами граната, перовскита и магнетоплюмбита.

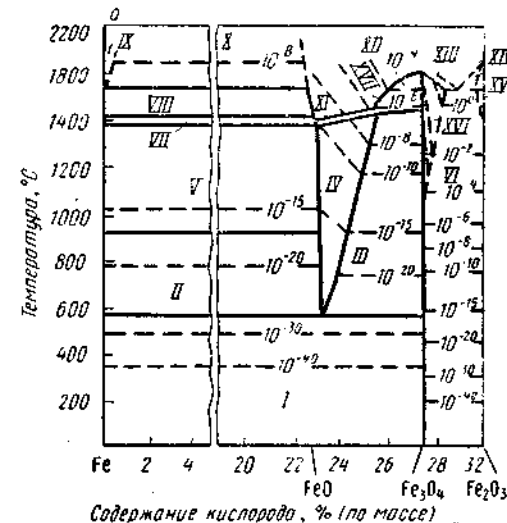
4. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ФЕРРИТООБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ

Система железо—кислород

Состояние системы железо—кислород определяется температурой T , давлением P и составом (выраженным, например, атомной долей одного из компонентов N_i). Полное уравнение

Рис. 44. Диаграмма состояния системы $Fe-O$:

I — α -Fe + магнетит; II — α -Fe + вюстит; III — вюстит + магнетит; IV — вюстит; V — γ -Fe + вюстит; VI — магнетит + гематит; VII — γ -Fe + расплав окислов; $VIII$ — δ -Fe + расплав окислов; IX — расплав раствора кислорода в железе; X — расплав раствора кислорода в железе + расплав окислов; XI — вюстит + расплав окислов; XII — расплав окислов; $XIII$ — магнетит + расплав окислов; XIV — гематит + расплав окислов; XV — гематит; XVI — магнетит; $XVII$ — магнетит + расплав окислов; — — — границы фаз; — — — изобары с указанием P_{O_2} (атм) в равновесной газовой смеси



состояния системы является функцией типа $P = f(N_i, T)$, $N_i = \psi(P, T)$ или $T = \varphi(P, N_i)$, причем во всем интервале составов (за исключением чистого железа) действительны неравенства

$$P_{Fe} \ll P_{O_2}^* \text{ и } P_{O_2} \approx P.$$

Поскольку диаграмма состояния системы железо—кислород является трехмерной, то обычно ограничиваются проекцией диаграммы на одну из координатных плоскостей. Наиболее распространенной является проекция диаграммы на плоскость температура—состав.

Наиболее точный вариант указанной проекции представлен на рис. 44. Из всех полей подробно рассмотрим лишь поля, отвечающие существованию однофазных кислородсодержащих соединений железа: вюстита, магнетита, гематита.

* P_{Fe} и P_{O_2} — парциальные давления железа и кислорода.

Вюстит при парциальных давлениях кислорода в газовой фазе, определяемых соотношением

окислается до магнетита. Магнетит — простейший феррит со структурой обращенной шпинели $\text{Fe}^{3+} [\text{Fe}^{2+} \text{Fe}^{3+} \text{O}_4]$ и статистическим распределением разновалентных ионов в октаэдрических положениях решетки. Упорядочение указанных ионов с образованием сверхструктуры происходит лишь при температуре ниже 120 К. Подобно закиси железа магнетит при высокой температуре имеет обширную область гомогенности. При этом низкокислородная граница магнетитового поля (см. рис. 44) соответствует строго стехиометрическому составу Fe_2O_3 , тогда как высококислородная отвечает значительной растворимости Fe_2O_3 в Fe_3O_4 [до 40% (по массе) при температуре 1566°С и давлении кислорода 16 атм]. Увеличение содержания кислорода в магнетитовой фазе сопровождается уменьшением параметра решетки. По аналогии с вюститом можно ожидать, что магнетит нестехиометрического состава имеет дефектную структуру с катионными вакансиями в октаэдрических узлах решетки, т. е.

где V — катионная вакансия. Учитывая валентные состояния ионов железа, формулу (64) можно представить в виде

Условие электронейтральности

позволяет рассчитать величину $x = 4(1 - 2\gamma)/(4 + \gamma)$. Таким образом, формулу магнетита можно записать следующим образом

112

При парциальных давлениях кислорода в газовой фазе, определяемых соотношением $\lg P_{O_2} \geq 14,86 - (25\,900/T)$, магнетит окисляется до гематита. По данным рентгеновского и электронографического анализа, гематит имеет ромбоэдрическую структуру типа корунда с постоянной решетки $a = 5,4271 \text{ \AA}$ и $\alpha = 55^\circ 16'$. Элементарная ячейка гематита состоит из четырех ионов Fe^{3+} и шести ионов O^{2-} . Последние образуют плотную гексагональную упаковку, октаэдрические пустоты которой на две трети заполнены ионами Fe^{3+} . Гематит — антиферромагнетик со слабым ферромагнетизмом.

$$\lg P_{O_2} = 35,0 - (50\,300/T).$$

Рис. 45. Диаграмма состояния системы железо — кислород в координатах $\lg P_{O_2}$ — $1/T$:
 — механические смеси конденсированных фаз; ———— — изоконцентрации кислорода

давлений кислорода и температур, связанных зависимостью $\lg P_{O_2} = 15,2 - (25\ 300/T)$.

В заключение отметим, что большую часть диаграммы типа $T = f(N_i, P_{O_2})$ занимают двухфазные поля. С этой точки зрения значительно удобнее использовать диаграммы $P_{O_2} = f(T, N_i)$, на которых двухфазные поля вырождаются в линейные зависимости в координатах $\lg P_{O_2} = f(1/T)$ (рис. 45).

Системы железо—металл—кислород

Состояние системы Fe—Me—O в общем случае определяется четырьмя переменными: температурой, давлением и двумя любыми параметрами, выражающими состав. Поэтому для полного графического

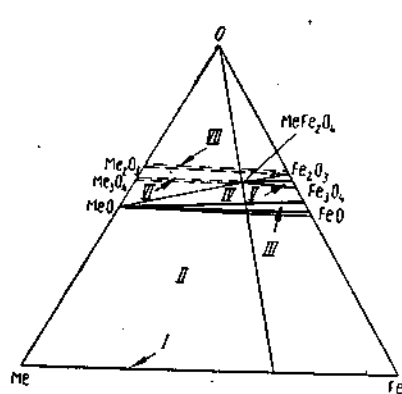


Рис. 46. Схема изотермического разреза диаграммы состояния системы Fe—Me—O: I — непрерывный ряд металлических твердых растворов; II — металлические твердые растворы + растворы со структурой NaCl; III — закисные твердые растворы со структурой NaCl; IV — твердые растворы со структурой NaCl + шпинель; V — шпинельные твердые растворы; VI — шпинельные твердые растворы + твердые растворы со структурой корунда (пунктиром обозначено возможное положение шпинельных твердых растворов и твердых растворов со структурой корунда в случае существования соединений типа Me_2O_3 и Me_2O); VII — твердые растворы со структурой корунда.

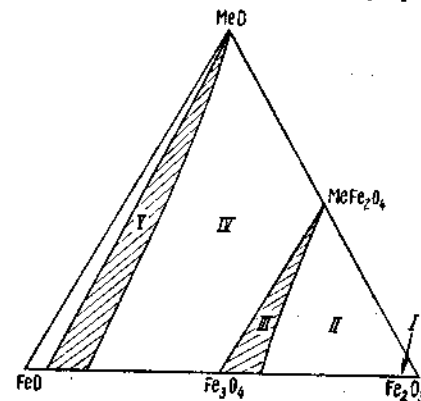
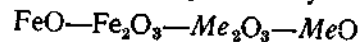


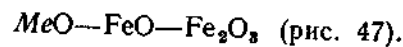
Рис. 47. Схема изотермического разреза диаграммы состояния системы MeO—FeO—Fe₂O₃:

I — твердые растворы на основе гематита; II — гематит + шпинель; III — шпинельные твердые растворы; IV — шпинель + твердые растворы со структурой NaCl; V — закисные твердые растворы со структурой NaCl.

ческого описания системы недостаточно пространственной системы координат и приходится ограничиваться изотермическими, изобарическими или изоконцентрационными разрезами. Для описания систем Fe—Me—O часто используют изотермические разрезы (рис. 46). В общем случае целесообразно рассматривать не полный изотермический разрез диаграммы состояния системы Fe—Me—O, а лишь ее часть, ограниченную компонентами



или



В простейшем случае изотермический разрез диаграммы состояния Fe—Me—O имел бы четыре однофазных поля:

I — непрерывный ряд металлических твердых растворов, III — закисные твердые растворы со структурой NaCl, V — шпинельные твердые растворы, VII — твердые растворы со структурой корунда и три двухфазных поля.

Усложнение диаграмм, как правило, связано с отсутствием полной взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии (например, в системе Fe—Mn—O).

Напротив, наличие на диаграмме Me—O единственного соединения MeO значительно упрощает диаграмму состояния системы (например, системы Fe—Zn—O, Fe—Mg—O).

Ниже рассмотрены диаграммы состояния практически наиболее важных систем.

Система железо—марганец—кислород

Сложный характер фазовых превращений, происходящих в системе железо—марганец—кислород, иллюстрируется диаграммой температура — состав (рис. 48). С увеличением концентрации марганца температура превращения твердого раствора на основе гематита в твердый раствор шпинельного типа понижается от 1390 (для чистого Fe₂O₃) до 997° C (инвариантная точка A). Температура превращения фазы на основе α-Mn₂O₃ в твердый раствор на основе гаусманита, напротив, повышается при добавлении окиси железа от 887° C (чистый Mn₂O₃) до 932° C (инвариантная точка B). Точка A отвечает равновесию твердого раствора окиси марганца в гематите [13% (по массе) Mn₂O₃], твердого раствора окиси железа в окиси марганца [64% (по массе) Fe₂O₃], раствора магнетита и гаусманита с кубической структурой [60% (по массе) Fe₃O₄, 40% (по массе) Mn₂O₄] и газовой фазы, а точка B — равновесию шпинели [30% (по массе) Fe₂O₃, 70% (по массе) Mn₂O₃], твердого раствора полутвердых окислов на основе α-Mn₂O₃ [42% (по массе) Fe₂O₃], раствора магнетита в тетрагональной модификации гаусманита [2% (по массе) Fe₃O₄] и газовой фазы.

На рис. 49 изображены изотермические разрезы диаграммы состояния системы Mn₂O₄—Fe₂O₃—O при температурах 900 (а), 1200 (б) и 1400° C (в). При 1400° C давление кислорода

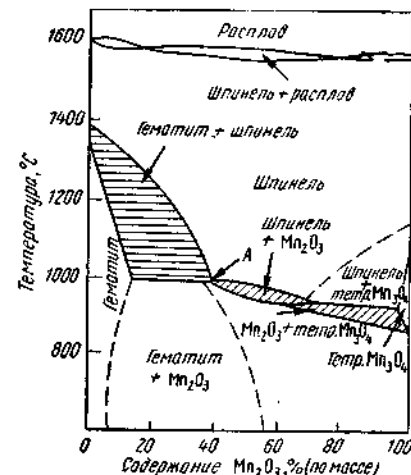


Рис. 48. Диаграмма состояния системы Fe—Mn—O (получена нагреванием на воздухе исходных смесей Fe₂O₃ + Mn₂O₃)

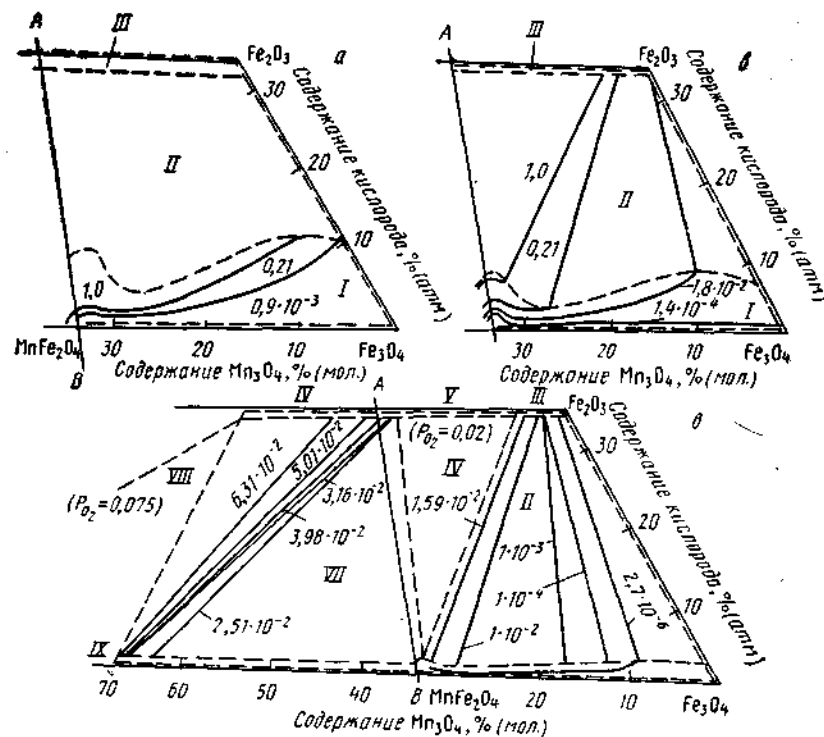
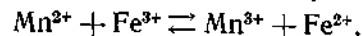


Рис. 49. Часть диаграммы состояния системы $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{—Fe}_3\text{O}_4\text{—O}$: а — 1400; б — 1200; в — 900° С; — границы фаз; — изобары кислорода (P_{O_2} , атм); АВ — изоконцентраты с атомным отношением $\text{Mn}/\text{Fe} = 1/2$; I — шпинель; II — шпинель + твердый раствор на основе гематита; III — твердый раствор на основе гематита; IV — шпинель + твердый раствор на основе $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ + твердый раствор на основе гематита; V — твердый раствор на основе гематита + твердый раствор на основе $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$; VI — твердый раствор на основе $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$; VII — шпинель + твердый раствор на основе $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$; VIII — шпинель + твердый раствор на основе $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ + тетрагональная фаза; IX — шпинель + тетрагональная фаза

вдоль низкокислородной границы шпинельного поля, совпадающей с линией стехиометрии, ниже 10^{-3} атм ($P_{\text{O}_2}(\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}) = 6 \cdot 10^{-7}$ атм, $P_{\text{O}_2}[\text{MnFe}_2\text{O}_4/(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O}] = 2 \cdot 10^{-8}$ атм). Вместе с тем в атмосфере CO_2 ($P_{\text{O}_2} = 0,9 \cdot 10^{-3}$ атм) для составов $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+y}$ с $0 \leq x < 0,85$ атомное отношение Me/O практически не отличается от стехиометрического ($\text{Me}/\text{O} = 3/4$; $y \approx 0$). Повышение давления кислорода до 0,21 атм и тем более до 1 атм сопровождается значительным увеличением концентрации кислорода на изотермическом разрезе. Несомненный интерес представляет аномальный ход изобар при $0,85 < x < 1,05$. Это связано с окислительно-восстановительным равновесием



константа которого значительно увеличивается вблизи стехиометрического состава. Возникающие благодаря этому дополнительные ионы Fe^{2+} при окислении кислородом увеличивают

дефектность структуры (катионные вакансии в октаэдрической подрешетке).

При понижении температуры до 1200° С (рис. 49, б) стабильность однофазной шпинели значительно уменьшается. Лишь в атмосфере CO_2 ($P_{\text{O}_2} = 1,4 \cdot 10^{-4}$ атм) твердые растворы со шпинельной структурой устойчивы во всем исследованном интервале концентраций. В газовых средах с более высоким парциальным давлением кислорода гомогенная шпинель образуется при $x > 0,2$ (для $P_{\text{O}_2} = 1,8 \cdot 10^{-2}$ атм), $x > 0,8$ ($P_{\text{O}_2} = 0,21$ атм) и $x > 0,94$ (для $P_{\text{O}_2} = 1$ атм).

Немонотонный характер изменения концентрации кислорода в шпинельном твердом растворе в зависимости от катионного соотношения Mn/Fe при 1200° С и $P_{\text{O}_2} = \text{const}$ подобен аналогичным зависимостям при 1400° С. В области более низких температур (900—1100° С) стабильность однофазной шпинели понижается (рис. 49, в). Так, при 900° С даже чистая двуокись углерода ($\lg P_{\text{O}_2} = -5,57$) является окислительной средой по отношению к твердым растворам $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+y}$ ($0 < x < 0,25$), которые распадаются на $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и шпинель, обогащенную марганцем. Изотермические разрезы диаграммы состояния $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{—Fe}_3\text{O}_4\text{—O}$ позволяют сделать следующие выводы:

- 1) при высоких температурах (~1400° С) железо-марганцевая шпинель $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+y}$ характеризуется широкой областью гомогенности как в отношении катионного замещения ($0 < x < 3$), так и в отношении содержания кислорода;
- 2) по мере понижения температуры поле однофазной шпинели уменьшается главным образом за счет уменьшения предельной концентрации катионных вакансий (т. е. величины y);
- 3) при синтезе феррита марганца с высокой концентрацией катионных вакансий необходима закалка от высоких температур.

Система железо—магний—кислород

На рис. 50, б показана изотермическая диаграмма системы $\text{MgO—FeO—Fe}_2\text{O}_3$ при 1000° С. Как подтвердили данные рентгеновского анализа, прямолинейные участки изобар отвечают двухфазным равновесиям: шпинель + гематит и магнезиовустит + шпинель, а криволинейный участок — однофазной шпинели.

Из диаграммы рис. 50, б видно, что образец с соотношением $\text{Fe}/\text{Mg} = 2$ при $P_{\text{O}_2} = 1$ атм состоит из двух равновесных фаз: гематита и шпинели, обогащенной окисью магния. При понижении давления можно получить однофазную шпинель с отношением $\text{Fe}/\text{Mg} = 2$, однако при этом часть железа будет находиться в двухвалентном состоянии. Поле однофазной шпинели (ограниченное при фиксированном соотношении Fe/Mg одним составом по кислороду) при экстраполяции пересекает линию $\text{MgO—Fe}_2\text{O}_3$ в точке, отвечающей 52,2% (мол.) MgO и 47,8% (мол.) Fe_2O_3 .

При 1200° С (рис. 50, в) расстояние между изобарами кислорода увеличивается, а в богатой окисью магния части диаграммы появляется магнезиовуститная фаза (Mg, Fe)O. Для изобары с давлением кислорода 1 атм соединение 0,092 MgO·MgFe₂O₄

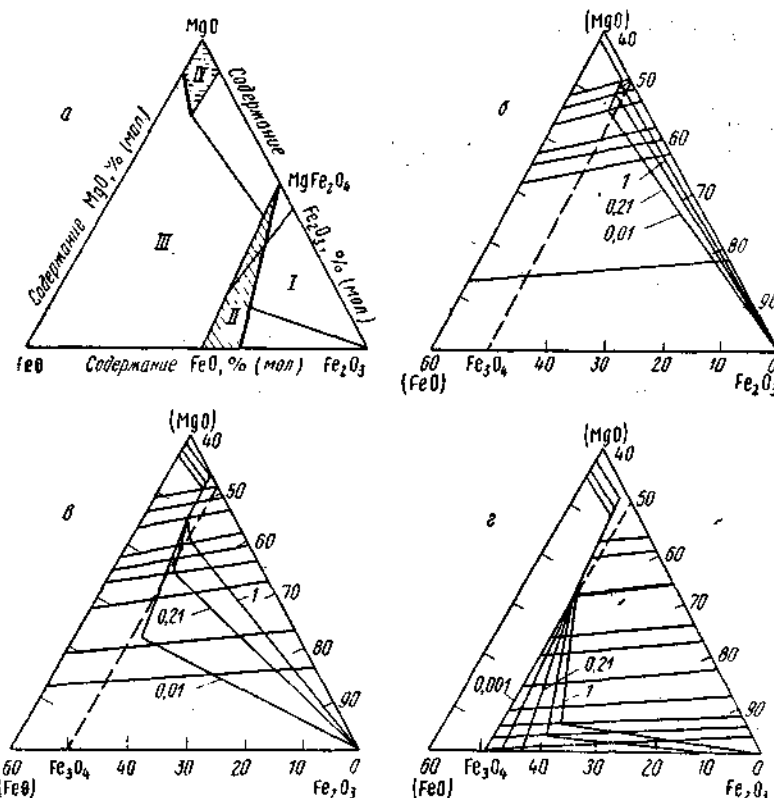


Рис. 50. Изотермические размеры диаграммы состояния системы MgO—FeO—Fe₂O₃: а — общий вид; б — при 1000°С; в — при 1200°С; г — при 1400°С. I — шпинель + гематит; II — шпинель; III — шпинель + магнезиовустит; IV — магнезиовустит; — — — геометрическое место составов шпинели с содержанием кислорода, соответствующим стехиометрическому; — пути диссоциации различных исходных смесей; — изобары кислорода (P_{O₂}, атм)

находится в равновесии с чистой окисью магния, а при более низких давлениях образуются твердый раствор (Mg, Fe)O и шпинель, равновесный состав которых изменяется с изменением давления кислорода в газовой фазе.

Изотермическая диаграмма состояния системы MgO—FeO—Fe₂O₃ при 1400°С, изображенная на рис. 50, г, позволяет сделать следующие выводы:

1) для всех исходных составов $x\text{MgO} + (1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3$ при $0 \leq x \leq 0,48$ независимо от давления кислорода в газовой фазе (в пределах $0,5 \cdot 10^{-3}$ — 10^{-3} атм) термодинамически устойчива только однофазная шпинель;

2) поле однофазной шпинели, имеющее максимальные разрезы на стороне FeO—Fe₂O₃, сужается по мере увеличения концентрации MgO в шпинельной фазе, и, начиная с 32% (мол.) MgO, практически ограничено одним составом по кислороду;

3) ограничение шпинельной области одним составом по кислороду происходит одновременно с переходом изобар за линию стехиометрии, что связано, по-видимому, с изменением природы доминирующих дефектов;

4) нестехиометрический феррит состава 52,26% (мол.) MgO и 47,74% (мол.) Fe₂O₃ может быть получен при 1400°С лишь при давлении кислорода, значительно превышающем 1 атм; стехиометрический состав, отвечающий формуле MgFe₂O₄ в отсутствие Fe²⁺, является термодинамически неустойчивым и распадается на нестехиометрический феррит и гематит.

Система железо—никель—кислород

На рис. 51 представлена изобарическая диаграмма состояния системы NiO—Fe₂O₃. Рассмотрим равновесия в ферритовой области, реализующиеся при различных температурах и парциальных давлениях кислорода. На рис. 52, а представлена равновесная диаграмма системы Fe—Ni—O при 1000°С. Вертикальная линия, проходящая через точку стехиометрического феррита NiFe₂O₄, является изоконцентратой кислорода (атомная доля кислорода 0,5714), а наклонная соединяет вершину Fe₂O₃ с NiFe₂O₄. Серия линий с цифровыми индексами исходит из «кислородной» вершины полной тройной диаграммы и соответствует путям диссоциации различных исходных смесей, состав которых выражается отношением $N_{\text{Fe}}/N_{\text{Ni}}$. Экспериментальные изобары для различных давлений кислорода на всем своем протяжении являются прямыми линиями, исходящими из «гематитовой» вершины и пересекающими изоконцентрату кислорода 0,5714 в точках, близких к вершине NiFe₂O₄. Следовательно, изобары являются коннодами, концы которых указывают на состав равновесных фаз. Рентгенофазовый анализ образцов, закаленных на воздухе от 1000°С, также показывает, что при $N_{\text{Fe}}/N_{\text{Ni}} > 2$ в образцах присутствуют две фазы — гематит и шпинель, для которой постоянная решетки практически не меняется. Состав $N_{\text{Fe}}/N_{\text{Ni}} = 1,927$ является механической смесью шпинели и закиси никеля. Таким образом, при 1000°С вся

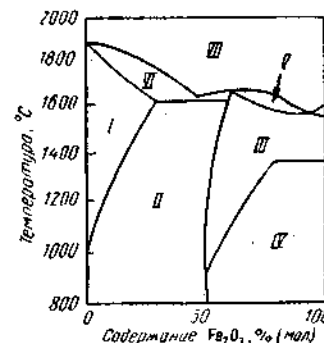


Рис. 51. Диаграмма состояния системы NiO—Fe₂O₃ (P_{общ} = 1 атм; P_{O₂} = 0,21 атм):

I — твердый раствор на основе NiO; II — твердый раствор на основе NiO + шпинель; III — шпинель; IV — шпинель + α-Fe₂O₃; V — шпинель + расплав окислов; VI — твердый раствор на основе NiO + расплав окислов; VII — расплав окислов

плоскость треугольника $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—Fe}_2\text{O}_3\text{—NiFe}_2\text{O}_4$ соответствует смесям шпинели и гематита; поле же однофазной шпинели простирается узкой полосой, практически ограниченной одним составом по кислороду от стехиометрического феррита никеля (P_{O_2} близко к 1 атм) до магнетита ($P_{\text{O}_2} \ll 0,01$ атм). Шпинельная

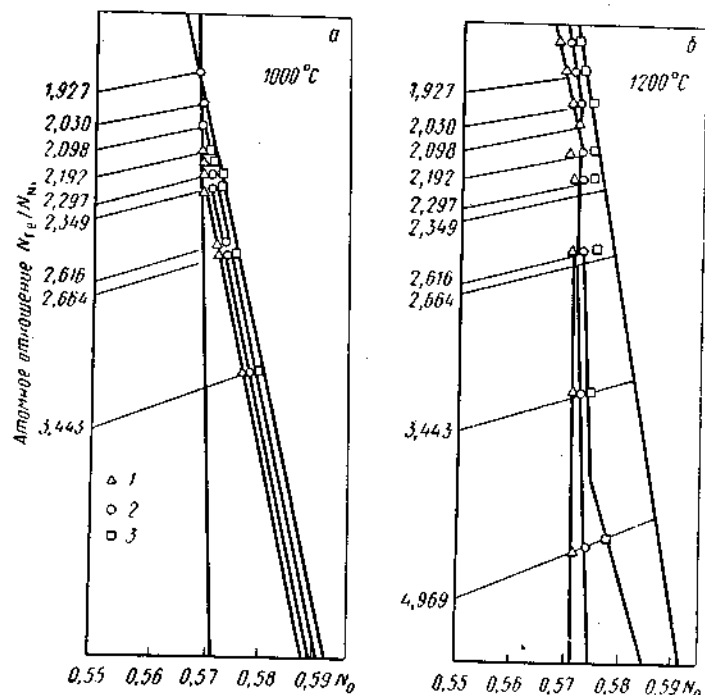


Рис. 52. Равновесия в ферритовой области системы Fe—Ni—O при различных температурах и давлениях кислорода (атм):
1 — $P_{\text{O}_2} = 1,0 \cdot 10^{-2}$; 2 — $P_{\text{O}_2} = 0,21$; 3 — $P_{\text{O}_2} = 1,0$

фаза $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ не растворяет закиси никеля, и поэтому при $N_{\text{Fe}}/N_{\text{Ni}} < 2$ она выделяется в виде отдельной фазы.

Изотермический разрез диаграммы для температуры 1300°C (рис. 52, б) свидетельствует о расширении ферритового поля системы по мере повышения температуры.

Система железо—кобальт—кислород

Наиболее полное представление о фазовых равновесиях в системе железо—кобальт—кислород дают диаграммы, построенные при температурах 1000 и 1300°C и давлениях кислорода $0,01\text{—}20$ атм (рис. 53).

При 1000°C (рис. 53, а) и давлении кислорода $5\text{—}20$ атм шпинельное поле охватывает всю область составом $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{—Co}_3\text{O}_4$. При давлении кислорода 1 атм изобара пересекает шпинельную

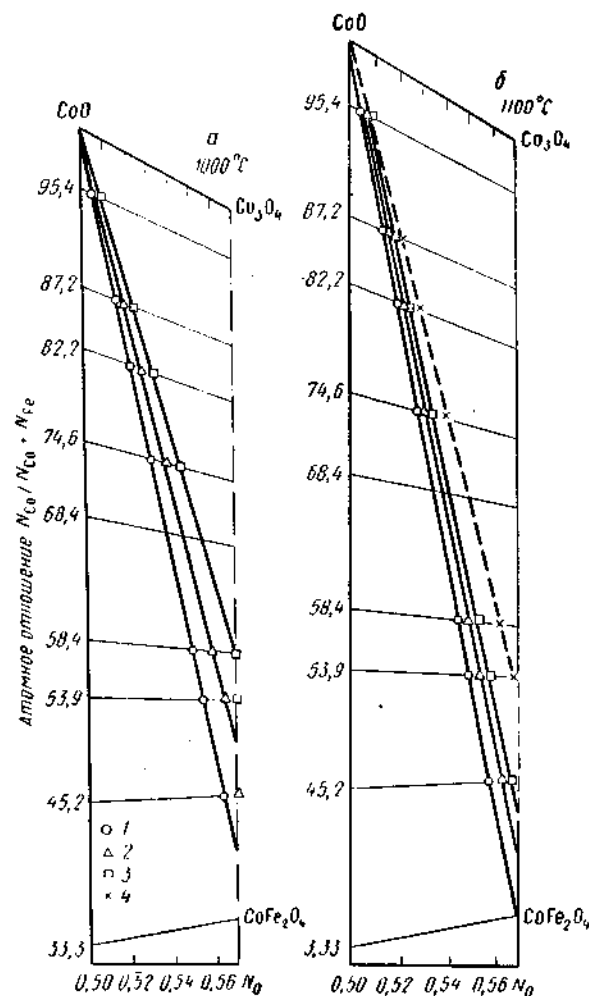


Рис. 53. Равновесия в ферритовой области системы Fe—Co—O при различных температурах и давлениях кислорода (атм):
1 — $P_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-2}$; 2 — $P_{\text{O}_2} = 0,21$; 3 — $P_{\text{O}_2} = 1,0$; 4 — $P_{\text{O}_2} = 5,0$

область при соотношении $N_{\text{Co}}/N_{\text{Co}} + N_{\text{Fe}}$, равном $58,4$, и направляется к вершине CoO .

При 1300°C (рис. 53, б) изобары $0,01$, $0,2$ и 1 атм почти не изменяют своего положения по сравнению с более низкими температурами, а изобара, соответствующая 20 атм (пунктирная линия), пересекает двухфазную область в точках, тем ближе расположенных к CoFe_2O_4 , чем выше температура. Следовательно, для приготовления непрерывного ряда твердых растворов от CoFe_2O_4 до Co_3O_4 при 1300°C необходимо давление кислорода, значительно превышающее 20 атм. В отличие от твердых растворов

CoFe_2O_4 — Fe_3O_4 , приготовление которых требует контролируемого изменения давления кислорода в процессе охлаждения, твердые растворы CoFe_2O_4 — Co_3O_4 можно охлаждать практически при постоянном давлении вплоть до 900°C . Только ниже этой температуры необходима закалка, предотвращающая распад однофазной шпинели.

Дополнительную информацию о системе CoO — Fe_2O_3 при низких температурах ($T < 1000^\circ\text{C}$) дает диаграмма состояния, приведенная на рис. 54. Как видно из рис. 54, смешанные окислы, содержащие

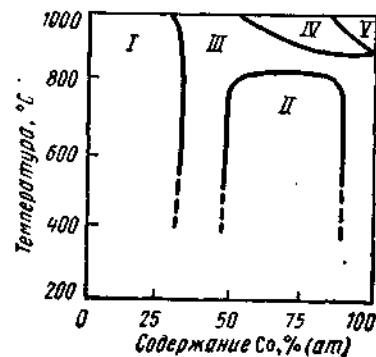


Рис. 54. Фазовые превращения в системе CoO — Fe_2O_3 :
I — гематит + шпинель, обогащенная железом; II — шпинель, обогащенная железом + шпинель, обогащенная кобальтом; III — шпинель; IV — шпинель, обогащенная кобальтом + твердый раствор кобальтом + твердый раствор (Co, Fe)O; V — твердый раствор на основе закиси кобальта

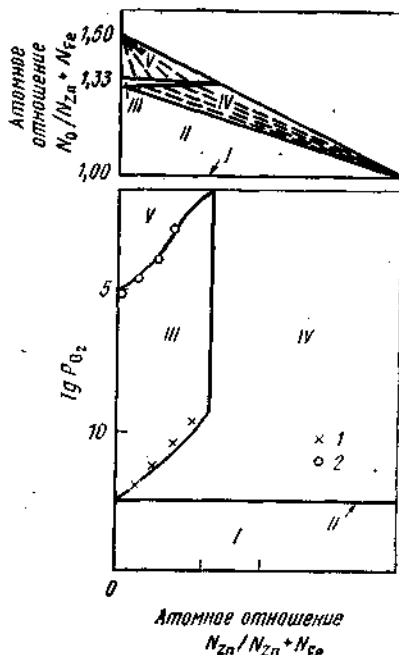


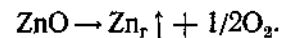
Рис. 55. Изотермическая диаграмма системы Fe — Zn — O при 800°C :
I — ZnO + вюстит; II — ZnO + вюстит + магнетит; III — шпинель; IV — шпинель + ZnO ; V — шпинель + $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.
1 — составы шпинели, находящиеся в равновесии с ZnO ; 2 — составы шпинели, находящиеся в равновесии с $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.
— границы фазовых полей;
----- конноды

от 50 до 91 % (ат.) Co , распадаются на две шпинельные фазы, которые при 800 — 860°C взаимно растворяются, образуя однофазное шпинельное поле.

Система железо—цинк—кислород

До последнего времени равновесная диаграмма состояния системы Fe — Zn — O полностью не исследована. Отличительной особенностью указанной системы от большинства систем Fe — Me — O является то, что окись цинка и вюстит малорастворимы друг в друге, т. е. на диаграмме состояния системы Fe — Zn — O непрерывный ряд твердых растворов типа $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{O}$ отсутствует.

Исследование фазовых равновесий в системе Fe — Zn — O при высоких температурах чрезвычайно затрудняется интенсивным испарением цинка по реакции



На рис. 55 представлен изотермический разрез диаграммы состояния системы Fe — Zn — O , исследованный и построенный с использованием метода э. д. с. Высококислородная граница шпинельного поля III отвечает существованию двухфазных смесей $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4 + n\text{Fe}_2\text{O}_3$, причем шпинельная фаза находится в равновесии с практически чистым гематитом. Низкокислородная граница соответствует равновесию $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ с вюрцитной фазой, состав которой мало отличается от чистой окиси цинка.

Система железо—медь—кислород

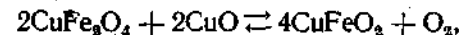
В системе Fe — Cu — O существует несколько двойных окислов или ферритов меди состава CuFe_2O_4 , $\text{Cu}_2\text{Fe}_6\text{O}_{11}$, CuFeO_2 , CuFe_5O_8 ($\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$), $\text{Cu}_3\text{Fe}_9\text{O}_{16}$. Среди них первые два являются ферритами двухвалентной меди, следующие два — ферритами одновалентной меди, а последний содержит одновременно одно- и двухвалентную медь ($2\text{CuFe}_2\text{O}_4 \cdot \text{CuFe}_5\text{O}_8$). Рассмотрим ферриты CuFe_2O_4 и CuFeO_2 , имеющие наибольшее практическое значение.

Феррит $\text{Cu}^{1+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_2^-$ имеет ромбоэдрическую структуру и не образует твердых растворов со шпинелями. Он образуется при термической диссоциации CuFe_2O_4 . На рис. 56 представлена часть диаграммы состояния системы Fe — Cu — O , соответствующая высоким равновесным давлениям кислорода (CuO — Cu_2O — Fe_2O_3 — Fe_3O_4). Из диаграммы видно, что наряду с фазами, состав которых незначительно изменяется при $T < 1000^\circ\text{C}$ (CuO , Fe_2O_3 , CuFe_2O_4), существуют фазы переменного состава. К ним принадлежат твердые растворы CuFeO_2 в Cu_2O и растворы на основе шпинели $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+y}$. Область I (рис. 56, а) соответствует моновариантному равновесию оксида меди, раствора на основе Cu_2O и газовой фазы:



Предельная концентрация CuFeO_2 в закиси меди составляет ~6% (мол.).

Области II и III соответствуют неинвариантным равновесиям: II — CuO , раствор CuFeO_2 в CuO , CuFeO_2 и кислорода ($P_{\text{O}_2} = 0,141$ атм); III — CuO , CuFeO_2 , $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+y}$ и кислорода ($P_{\text{O}_2} = 0,171$ атм). Состав фазы $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+y}$ в области III при 1000°C отвечает значениям $x = 0,945$ и $y \approx 0$. Для равновесия в области III, приблизительно выражаемого уравнением



равновесное давление кислорода изменяется с температурой по уравнению

$$\lg P_{O_2} = 6,68 - 9,48 \frac{10^3}{T} \quad (1150 - 1300 \text{ K}).$$

Область IV соответствует равновесию шпинели $Cu_xFe_{3-x}O_{4+y}$, $CuFeO_2$ и газовой фазы с переменным P_{O_2} , а V — равновесию

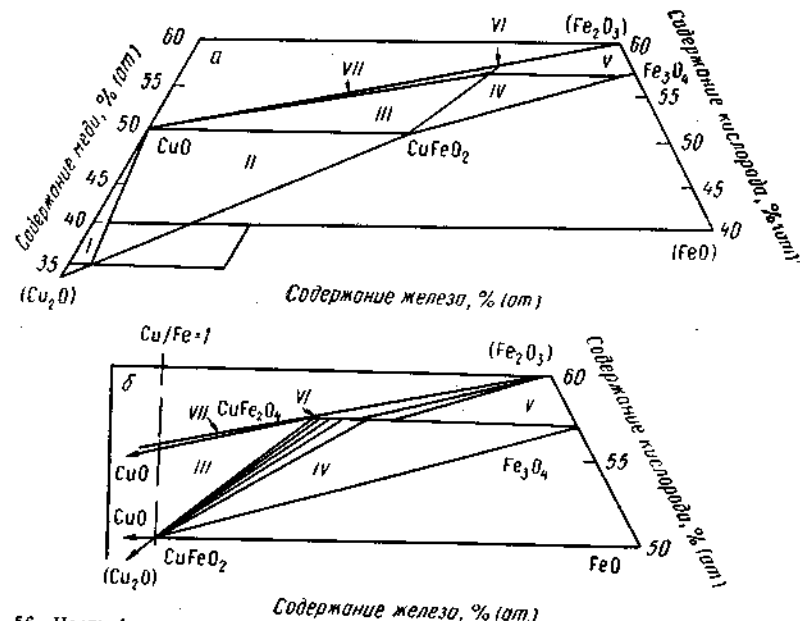


Рис. 56. Часть фазового треугольника системы Fe—Cu—O (а) и область, богатая железом (б), при 1000° С:
I — CuO + твердый раствор $CuFeO_2$ в Cu_2O ; II — CuO + твердый раствор $CuFeO_2$ в Cu_2O + $CuFeO_2$; III — CuO + $CuFeO_2$ + $Cu_xFe_{3-x}O_{4+y}$; IV — $Cu_xFe_{3-x}O_{4+y}$ + $CuFeO_2$; V — $Cu_xFe_{3-x}O_{4+y}$ + α - Fe_2O_3 ; VI — однофазная шпинель $Cu_xFe_{3-x}O_{4+y}$; VII — $Cu_xFe_{3-x}O_{4+y}$ + CuO

шпинели, гематита и газовой фазы. Область VI соответствует равновесию шпинели с газовой фазой. В пределах однофазной шпинели ($0 \leq x \leq 1$) максимальное значение $y = 0,042$ соответствует $x = 0,915$. Область VII отвечает равновесию шпинели, CuO и газовой фазы.

Рассмотренная диаграмма характеризует равновесные условия образования в системе Fe—Cu—O при 1000° С. При более высоких температурах шпинельное поле значительно расширяется за счет растворения избыточной окиси железа.

Система железо—литий—кислород

На рис. 57 и 58 представлены изотермические разрезы диаграммы Fe_2O_3 —FeO— $Li_{0,5}Fe_{0,5}O$ при температурах 900 и 1100° С и P_{O_2} от 1 до 10^{-14} атм.

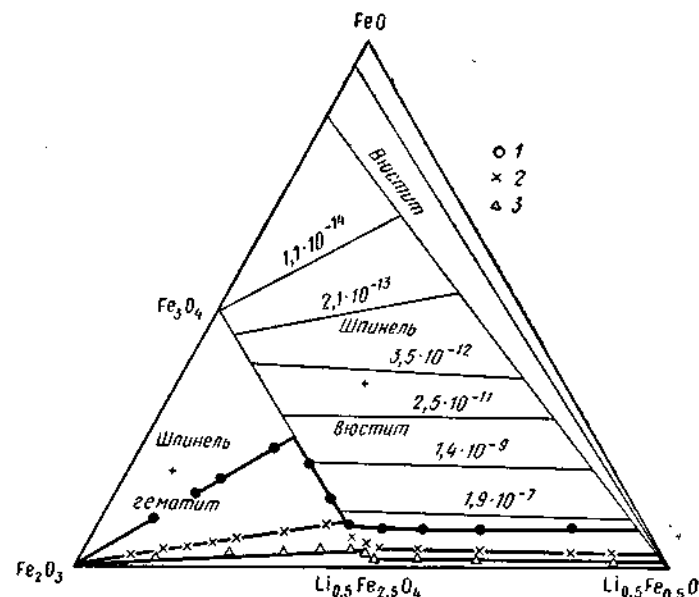


Рис. 57. Изотермический разрез диаграммы состояния системы Fe_2O_3 —FeO— $Li_{0,5}Fe_{0,5}O$ при 900° С; тонкими линиями обозначены изобары кислорода с указанным давлением (атм):
1 — $P_{O_2} = 2,7 \cdot 10^{-14}$; 2 — $P_{O_2} = 1,0 \cdot 10^{-13}$; 3 — $P_{O_2} = 1,6 \cdot 10^{-12}$

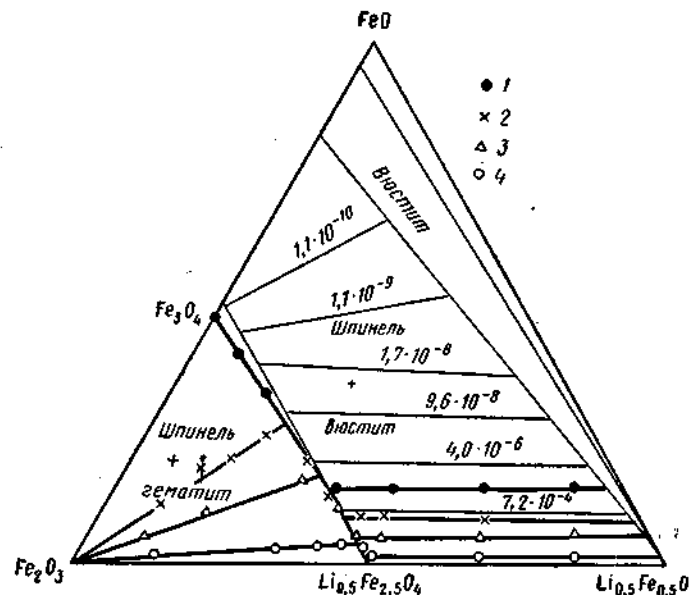


Рис. 58. Изотермический разрез диаграммы состояния системы Fe_2O_3 —FeO— $Li_{0,5}Fe_{0,5}O$ при 1100° С; тонкими линиями обозначены изобары кислорода с указанным давлением (атм):
1 — $P_{O_2} = 4,6 \cdot 10^{-14}$; 2 — $P_{O_2} = 1,0 \cdot 10^{-13}$; 3 — $P_{O_2} = 1,6 \cdot 10^{-12}$; 4 — $P_{O_2} = 0,21$

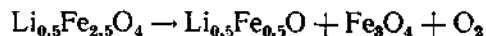
Анализируя изотермические разрезы диаграммы, можно сделать следующие заключения:

1) в системе Fe—Li—O область однофазной шпинели устойчива в широком интервале концентраций ($0 < x < 0,5$) и парциальных давлений кислорода в газовой фазе;

2) по мере повышения температуры от 900 до 1100°С при постоянном давлении кислорода в газовой фазе термодинамическая устойчивость шпинели распространяется на большие интервалы концентрации лития; при 900°С и парциальном давлении кислорода 10^{-3} атм однофазная шпинель устойчива в интервале $0,45 < x < 0,50$, а при 1100°С и том же давлении — в интервале $0,26 < x < 0,41$;

3) область термодинамической стабильности однофазной шпинели охватывает интервал как положительных, так и отрицательных значений γ .

Весьма важным с практической точки зрения является вопрос о термодинамической стабильности $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$. Возможность протекания реакции



определяется величиной P_{O_2} в газовой фазе. При $P_{\text{O}_2} = 0,21$ атм (воздух) образование заметных количеств Fe^{2+} и ортоферрита наблюдают при температурах $\geq 1000^\circ\text{C}$.

Система железо—натрий—кислород

В системе Fe—Na—O установлено существование трех соединений:

1) ортоферрита натрия NaFeO_2 , существующего в двух модификациях: α -ромбоэдрической и β -ромбической, которые переходят друг в друга при температуре $\sim 760^\circ\text{C}$;

2) $x\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (состав фазы, по-видимому, может изменяться в пределах $x = 0,625 \div 0,667$);

3) моноклинного феррита состава $\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9^*$.

Примечательно, что при повышении температуры ($T > 500^\circ\text{C}$) феррит натрия со структурой шпинели $\text{Na}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ термически нестабилен, однако может быть стабилизирован в твердых растворах с другими шпинельными ферритами. Примером могут служить широко известные литий-натриевые ферриты состава $\text{Li}_{0,5-x}\text{Na}_x\text{Fe}_{2,5}\text{O}_{4+y}$, которые метастабильны при температурах ниже 700°C (практически полное отсутствие растворимости феррита натрия $\text{Na}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$). В то же время при 900°C величина x в формуле $\text{Li}_{0,5-x}\text{Na}_x\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ может достигать величины $\sim 0,06$.

Система железо—барий—кислород

Исследование характера фазовых равновесий в высококислородной части системы Fe—Ba—O позволило установить, что BaO и Fe_2O_3 взаимодействуют с образованием трех устойчивых при высокой температуре соединений: $2\text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, BaFe_2O_4 , $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 59). Как видно из диаграммы, гексаферрит бария $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ растворяет в сравнительно небольших количествах BaFe_2O_4 . Максимальная растворимость, соответствующая температуре 1370°C , отвечает составу с мольным отношением $\text{BaO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 18,5/81,5$. Примечательно, что гексаферрит не растворяет избыточного гематита, однако при пониженных давлениях кислорода в газовой фазе возможно образование соединения $\text{BaFe}_2^{2+} \cdot \text{Fe}_{16}^{3+}\text{O}_{27}$ ($\text{BaO} \cdot 2\text{FeO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$), очень сходного по структуре с гексаферритом и отличающегося от последнего наличием в шпинельном блоке двух молекул $\text{Fe}^{2+} \cdot \text{Fe}^{3+}\text{O}_4$.

Гексаферрит бария $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ — основа для получения практически важных твердых растворов: $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$; $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$; $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ (подробнее это рассмотрено в главе IV).

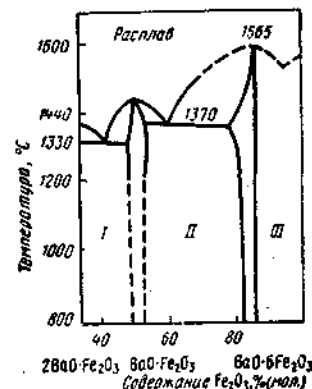


Рис. 59. Фазовая диаграмма системы BaO—Fe₂O₃:
I — 2BaO·Fe₂O₃ + BaO·Fe₂O₃;
II — BaO·Fe₂O₃ + BaO·6Fe₂O₃;
III — BaO·6Fe₂O₃ + Fe₂O₃.

Система железо—свинец—кислород

Гексаферрит свинца $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ близок по магнитным характеристикам к гексаферритам бария и стронция, однако в чистом виде широкого применения не получил. Другие ферриты свинца распадаются при температурах ниже 650°C (рис. 60).

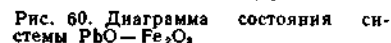
Система железо—кальций—кислород

В данной системе, изобарический разрез которой представлен на рис. 61, образуются три двойных окисла или феррита $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$, нерастворимые друг в друге. Кроме того, в высококислородной части системы Fe—Ca—O известно существование еще трех тройных соединений: $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$; $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ (или $3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$) и $4\text{CaO} \cdot 3\text{FeO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Двухкальциевый феррит $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ имеет орторомбическую структуру с постоянными решетки $a = 5,32 \text{ \AA}$, $b = 14,63 \text{ \AA}$, $c = 5,58 \text{ \AA}$. Элементарная ячейка феррита состоит из четырех формульных единиц. Согласно диаграмме (рис. 61), $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ конгруэнтно плавится при 1449°C .

Однокальциевый феррит является инконгруэнтным соединением с температурой плавления 1100°C . Для него также характерна

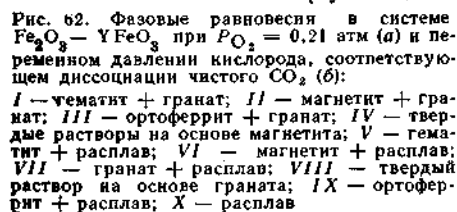
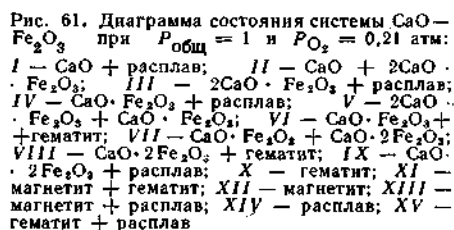
* Помимо хорошо изученных фаз, указанных выше, в системе Fe—Na—O установлено существование следующих соединений: Na_3FeO_3 , Na_4FeO_4 , $\text{Na}_{34}\text{Fe}_9\text{O}_{20}$, NaFe_2O_3 и $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{FeO}$.



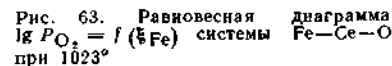
Кальциевый диферрит CaFe_2O_7 имеет гексагональную структуру с постоянными решетки $a = 5,992 \text{ \AA}$, $c = 31,121 \text{ \AA}$, при 1227°C п

Исходя из структурных особенностей ферритов кальция, можно ожидать, что они не образуют твердых растворов с ферритами шпинельного типа. Рентгеновские, оптические и магнитные измерения подтвердили, что при 1190°C феррит кальция совершенно не растворяет магнетита, однако магнетит способен растворять до 14% (мол.) феррита кальция. Аналогичным образом в феррите цинка можно без изменения структуры заместить до 35% ионов цинка ионами кальция.

Изучение фазовых равновесий в системе $Y_2O_3-Fe_2O_3$ показало возможность образования двух соединений $Y_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ и $3Y_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$, имеющих структуру перовскита и граната соответственно. Обнаружено также, что в области, примыкающей к окиси иттрия, образуются твердые растворы, пределы существования которых расширяются с повышением температуры. Изобарические разрезы диаграммы состояния системы $Fe_2O_3-FeO-YFeO_3$ при $P_{O_2} = 0,21$ атм и переменном парциальном давлении кислорода, соответствующем диссоциации чистого CO_2 , представлены на рис. 62. Как видно из диаграммы, область феррита со структурой граната очень узка и практически ограничивается соединением $3Y_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$. В литературе совершенно отсутствуют сведения о кислородной нестехиометрии ферритов иттрия. Железо-иттриевый гранат $Y_3Fe_5O_{12}$ устойчив



ления $Y_3Fe_5O_{12}$ равна 1495 ± 7 ; 1555 ± 3 ; 1582 ± 3 и $1647^\circ C$ в атмосфере углекислого газа, на воздухе и в чистом кислороде при давлениях 1 и 100 атм соответственно.



вплоть до температуры плавления, которая зависит от содержания кислорода в газовой фазе. Температура плавления

ления $Y_3Fe_5O_{12}$ равна 1495 ± 7 ; 1555 ± 3 ; 1582 ± 3 и $1647^\circ C$ в атмосфере углекислого газа, на воздухе и в чистом кислороде при давлениях 1 и 100 атм соответственно.

В системе Fe—Ce—O известно образование лишь ортоферрита церия со структурой перовскита CeFeO_3 . На рис. 63 представлена изотермическая диаграмма $\lg P_{\text{O}_2} = f(\xi_{\text{Fe}})$ при 1023°C , где параметр состава $\xi_{\text{Fe}} = N_{\text{Fe}}/N_{\text{Fe}} + N_{\text{Ce}}$. При очень низких парциальных давлениях кислорода в газовой фазе ($-\lg P_{\text{O}_2} \ll 21,2$) в равновесии находятся Ce_2O_3 и металлическое железо; с повышением P_{O_2} полуторный окисел превращается сначала в с-фазу, затем в флюоритную фазу CeO_{2-x} , оставаясь индифферентным по отношению к железу. Лишь при $-\lg P_{\text{O}_2} \leq 15,2$ образуется ортоферрит, который для составов с $\xi_{\text{Fe}} < 0,5$ сосуществует с флюоритной фазой, а для составов с $\xi_{\text{Fe}} > 0,5$ — сначала с металлическим железом, а по мере повышения P_{O_2} — с вюститом и, наконец, магнетитом. При $-\lg P_{\text{O}_2} \leq 9,6$ ортоферрит распадается, причем процесс окисления перовскитовой фазы сопро-

Характеристические точки диаграммы Fe—Ce—O

| Точка на рис. 63 | Уравнение $\lg P_{O_2} = A - B/T$ | | $-\lg P_{O_2}$ при 1023° C |
|---------------------------|--------------------------------------|--------|----------------------------------|
| | A | B | |
| 1 | — | — | 20,20 |
| 2 | — | — | 19,60 |
| 3 | 8,02 | 30 150 | 15,20 |
| 4 | 6,78 | 27 600 | 14,45 |
| 5 | 11,06 | 31 090 | 12,80 |
| 6 | 14,23 | 31 085 | 9,60 |
| 7 | 14,90 | 25 900 | 5,00 |

В этой системе также существует лишь одно троякое соединение — ортоферрит празеодима PrFeO_3 со структурой перовскита. На рис. 64 представлена изотермическая диаграмма $\lg P_{\text{O}_2} = f(\xi_{\text{Fe}})$, где $\xi_{\text{Fe}} = N_{\text{Fe}}/N_{\text{Fe}} + N_{\text{Pr}}$ при температуре 1023°C . При очень низких давлениях кислорода в равновесии находится смесь Pr_2O_3 и металлического железа. С повышением давления кислорода при $-\lg P_{\text{O}_2} \leq 15,8$ из смеси Fe и Pr_2O_3 непосредственно образуется ферроперовскит PrFeO_3 . Для составов с $\xi_{\text{Fe}} < 0,5$ ферроперовскит сосуществует с Pr_2O_3 вплоть до $-\lg P_{\text{O}_2} \leq 2,2$, когда вместо полурного оксида образуется σ -фаза, а при $\lg P_{\text{O}_2} \geq 0,86$ ферроперовскит сосуществует с флюоритной фазой PrO_{2-x} . Для составов с $\xi_{\text{Fe}} > 0,5$ ферроперовскит празеодима, образовавшийся при $\lg P_{\text{O}_2} = -15,8$ по мере повышения P_{O_2} , сосуществует последовательно с металлическим железом, вюститом, магнетитом и гематитом. Граница распада ферроперовскита до PrO_{2-x} и Fe_2O_3 отвечает очень высоким давлениям P_{O_2} .

Использование данных табл. 26 позволяет построить диаграмму Fe—Pr—O для других температур.

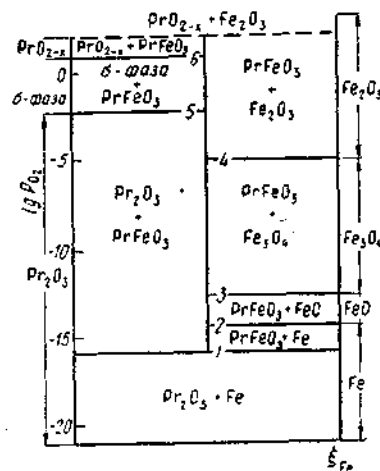
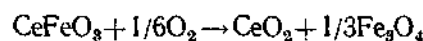


Рис. 64. Равновесная диаграмма $1/2 P_{O_2} = f(\xi_{Fe})$ системы Fe—Pr—O при 1023° С

вождается своеобразным диспропорционированием. Действительно, в соответствии с реакцией



Ce^{3+} переходит в Ce^{4+} , но одновременно часть ионов Fe^{3+} восстанавливается до Fe^{2+} .

В табл. 25 приведены значения $-\lg P_{O_2}$ при температуре 1023°С, а также коэффициенты уравнений $\lg P_{O_2} = A - B/T$, позволяющие оценить интервалы существования рассмотренных фаз при других температурах.

Характеристические точки диаграммы Fe—Pr—O

| Точка на рис. 64 | Уравнение $\lg P_{O_2} = A - B/T$ | | $-\lg P_{O_2}$ при 1023° C |
|---------------------------|--------------------------------------|--------|----------------------------------|
| | A | B | |
| 1 | 9,21 | 32 485 | 15,80 |
| 2 | 6,78 | 27 600 | 14,45 |
| 3 | 11,06 | 31 090 | 12,80 |
| 4 | 14,90 | 25 900 | 5,00 |
| 5 | 11,20 | 17 390 | 2,20 |
| 6 | 12,48 | 15 100 | -0,86 |

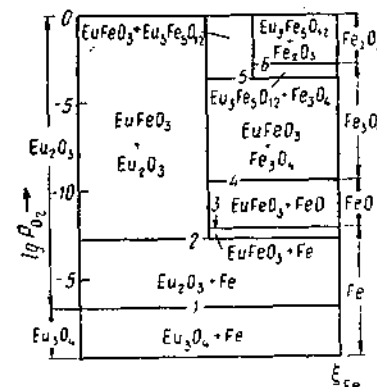


Рис. 65. Равновесная диаграмма $\lg P_{O_2} = f(\xi_{Fe})$ системы Fe—Eu—O при 1200°С

В системе Fe—Eu—O установлено существование двух тройных соединений — ортоферрита европия EuFeO_3 со структурой перовскита и феррограната $\text{Eu}_3\text{Fe}_2\text{O}_{12}$. На рис. 65 представлена изотермическая диаграмма $\lg P_{\text{O}_2} = f(\xi_{\text{Fe}})$, где $\xi_{\text{Fe}} = N_{\text{Fe}}/N_{\text{Fe}} + N_{\text{Eu}}$, при 1200°C . При очень низких парциальных давлениях кислорода металлическое железо сосуществует с Eu_2O_3 . Полуторный окисел европия образуется лишь при $-\lg P_{\text{O}_2} \leq 16,5$. Вместе с тем появляющийся при $-\lg P_{\text{O}_2} \leq 12,4$ ортоферрит европия совершенно не склонен к окислению ($\xi_{\text{Fe}} < 0,5$). Для исходных составов с $\xi_{\text{Fe}} \geq 0,5$ при $-\lg P_{\text{O}_2} \leq 12,4$ ортоферрит европия находится в равновесии с металлическим железом, а по мере повышения P_{O_2} — с вюститом и, наконец, магнетитом. При $-\lg P_{\text{O}_2} \leq 3,3$ происходит образование феррограната европия $\text{Eu}_3\text{Fe}_2\text{O}_{12}$, который находится в равновесии с ортоферритом в интервале $0,5 \leq \xi_{\text{Fe}} \leq 0,625$. При $\xi_{\text{Fe}} > 0,625$ феррогранат европия существует в равновесии с магнетитом, а при повышенных P_{O_2} ($-\lg P_{\text{O}_2} \leq 2,5$) с гематитом.

ТАБЛИЦА 27

Для построения диаграмм постоянного при других температурах следует использовать данные табл. 27.

Следует отметить, что в целом для систем окись железа — окись редкоземельного элемента наиболее характерно образование двух типов соединений — со структурой перовскита MeFeO_3 и граната $\text{Me}_3\text{Fe}_2\text{O}_{12}$. При этом ферриты со структурой

Характеристические точки диаграммы Fe—Eu—O

| Точка на рис. 65 | Уравнение $\lg P_{O_2} = A - B/T$ | | $-\lg P_{O_2}$ при 1200° C |
|---------------------------|--------------------------------------|--------|----------------------------------|
| | A | B | |
| 1 | — | — | 16,50 |
| 2 | 9,04 | 31 547 | 12,40 |
| 3 | 6,78 | 27 600 | 11,90 |
| 4 | 11,06 | 31 090 | 9,20 |
| 5 | — | — | 3,30 |
| 6 | 14,90 | 25 900 | 2,70 |

рой граната (в отличие от ферритов со структурой перовскита) образуются лишь начиная с Sm_2O_3 , что связано с постепенным уменьшением ионного радиуса в ряду РЗЭ (лантанидное сжатие).

Рассмотренные выше диаграммы состояния основных феррито-образующих систем дают представление о характере фазовых превращений в трехкомпонентных системах $\text{Fe}-\text{Me}-\text{O}$. Вместе с тем, ферриты, используемые в промышленности, как правило, являются более сложными композициями. Поэтому для описания многокомпонентных систем целесообразно использовать частные диаграммы $\lg P_{\text{O}_2} = f(1/T)$ для фиксированных соотношений метал-

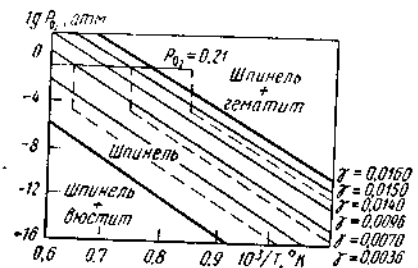


Рис. 66. Равновесная диаграмма состояния феррита 1,3 ВТ состава $\text{Zn}_{0,025}\text{Mg}_{0,269}\text{Mn}_{0,902}\text{Fe}_{1,804}\text{O}_{4+\gamma}$

лических компонентов, определяемых обычно составом исходной смеси оксидов. Например, на рис. 66 представлена равновесная диаграмма состояния феррита 1,3 ВТ, состава $\text{Zn}_{0,025}\text{Mg}_{0,269}\text{Mn}_{0,902}\text{Fe}_{1,804}\text{O}_{4+\gamma}$. В изученном интервале температур и парциальных давлений кислорода на диаграмме различаются три области: двухфазное (не считая газовой фазы) поле шпинели и вюстита, поле од-

нофазной шпинели и двухфазное поле шпинели и твердого раствора на основе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Из диаграммы, представленной на рис. 66, следует, что нагревание или охлаждение ферритов в газовых средах с неизменным парциальным давлением кислорода должно сопровождаться изменением состава феррита (γ) и хотя это изменение (связанное с потерей или приобретением кислорода) невелико, оно может привести к значительному изменению дефектности и обусловленных ею магнитных и электрических характеристик феррита. Очевидно, чтобы получить однофазный феррит строго заданного состава, необходимо в процессе его термообработки в ходе нагрева или охлаждения одновременно с температурой изменять парциальное давление кислорода в газовой фазе в соответствии с функциональной зависимостью $\lg P_{\text{O}_2} = f(1/T)$, указываемой равновесной диаграммой. Последнее имеет важное практическое значение, например при изготовлении ферритов с ППГ, когда максимальная импульсная квадратность ферритовых сердечников наблюдалась у материалов, имевших максимальную величину дефектности γ в области однофазной шпинельной структуры на диаграмме состояния, т. е. вблизи высококислородной границы. Напротив, минимальная величина импульсной квадратности в однофазной $\text{Mg}-\text{Mn}$ шпинели отвечала величине $\gamma \approx 0$. Кроме того, состояние материалов, медленно охлажденных в газовых средах с изменяемым парциальным давлением кислорода

в соответствии с зависимостью $\lg P_{\text{O}_2} = f(1/T)$, близко к равновесному, а это сводит к минимуму возможные эффекты старения.

5. ЯВЛЕНИЯ РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ

Кристаллическая структура твердых тел со строго определенным и периодически повторяющимся расположением атомов относительно друг друга (полное структурное упорядочение) теоретически вероятна лишь при температуре абсолютного нуля. При $T > 0$ К появляются дефекты, которые можно разделить на две основные группы: атомные (структурные) и электронные.

Простейшими типами атомных дефектов являются точечные дефекты типа вакансий и внедренных атомов. Их образование можно представить как процесс, в результате которого часть атомов или ионов покидает регулярные позиции в узлах решеток и переходит в промежуточные положения — междоузлия. Структурное разупорядочение при $T > 0$ К можно обосновать термодинамически. Для элементарного кристалла концентрация вакансий выражается соотношением типа

$$n_V = Ne^{-\frac{E_V}{kT}},$$

где n_V — число вакансий; N — общее число регулярных позиций в кристалле; E_V — энергия образования одной вакансии; k — константа Больцмана; T — абсолютная температура.

Аналогичные соотношения могут быть получены для других видов дефектов при условии, что величины E характеризуют энергию, соответствующую реакции дефектообразования.

Для обозначения точечных дефектов удобно использовать такую символику, в которой буквой обозначают сорт дефектов, а индексом — кристаллографическую позицию, в которой находится данный дефект. В соответствии с этим для элементарного кристалла, состоящего из атомов элемента A , вводят символы следующих дефектов: A_A — атом A занимает регулярный узел, A_i — атом A в междоузлии, V_A — вакансии в A -узле, V_i — незанятое междоузлие, соответствующее нормальному состоянию решетки.

В химических соединениях число возможных видов точечных дефектов значительно увеличивается. Даже для бинарного кристалла типа A_nB_m возможно образование двух видов вакансий V_A и V_B , отвечающих незанятым узлам в подрешетках A и B соответственно, двух видов внедренных атомов A_i и B_i , а также двух видов антиструктурных дефектов A_B и B_A (атомы находятся в несвойственных им кристаллических позициях, занятых в идеальной решетке атомами другого сорта). Очевидно, что в стехиометрических соединениях из-за постоянства числа узлов и общего состава не может возникать только один сорт точечных дефектов —

их должно быть минимум два. Поскольку концентрация любого сорта дефектов выражается соотношением типа

$$n = Ne^{-\frac{E}{kT}},$$

то при $T > 0$ К кристалл содержит все виды дефектов, хотя концентрация их не равноценна. В связи с этим введено понятие о типе разупорядочения как комбинации двух видов точечных дефектов, концентрация которых значительно превосходит концентрацию всех других дефектов. Это означает, что энергия образования этой пары дефектов заметно ниже энергии образования других пар. В бинарных и более сложных кристаллах можно выделить шесть видов разупорядочения, из которых три типа симметричны, а три асимметричны. К числу симметричных типов разупорядочения относятся:

I — $V_A + V_B$ (разупорядочение по Шотки);

II — $A_i + B_i$ (дефекты внедрения);

III — $A_B + B_A$ (антиструктурный тип).

Асимметричными типами разупорядочения являются:

IV — $V_B + B_i$ или $V_A + A_i$ (дефекты по Френкелю);

V — $V_A + A_B$ или $V_B + B_A$;

VI — $A_i + B_A$ или $B_i + A_B$.

Помимо точечных дефектов, связанных с собственным разупорядочением решетки, большое значение имеют дефекты, обусловленные присутствием примесных атомов F , которые могут находиться как в регулярных узлах F_A и F_B , так и в междоузлиях F_i .

Известно, что в неорганических соединениях характер химической связи изменяется в широких пределах от полностью ковалентной до чисто ионной. В большинстве случаев трудно указать истинный заряд основных составляющих частей решетки и целесообразно использовать понятие эффективного заряда. Эффективным зарядом называют заряд дефекта относительно нормальных составляющих частей идеальной решетки, например, в кристалле углерода нормальная составляющая решетки обозначается C_x^x , а в кристалле KCl — символами K_x^x и Cl_x^x , где x — знак нулевого эффективного заряда, хотя в первом случае решетка состоит из нейтральных атомов, а во втором — из ионов. При описании процессов дефектообразования в ферритах часто используют истинный заряд дефектов и регулярных составляющих решетки. Для кристалла соединения типа AB_2O_4 , имеющего шпинельную структуру и содержащего ионы A^{2+} , B^{3+} и O^{2-} со стабильной валентностью, нормальные составляющие и дефекты решетки могут быть выражены символами, приведенными в табл. 28.

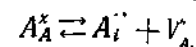
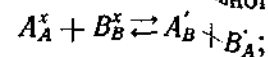
Ниже даны некоторые реакции разупорядочения, возможные в кристалле соединения AB_2O_4 и записанные с использованием эффективных и истинных зарядов.

ТАБЛИЦА 28

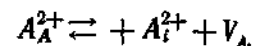
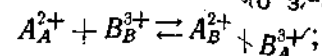
Составляющие и дефекты решетки феррита

| Вид эффективного заряда | Вид истинного заряда | Расположение катиона |
|-------------------------|----------------------|--|
| A_A^x | A_A^{2+} | Катион A в регулярной позиции A |
| B_B^x | B_B^{3+} | Катион B в регулярной позиции B |
| A_B^x | A_B^{2+} | Катион A в регулярной позиции B -ионов |
| B_A^x | B_A^{3+} | Катион B в регулярной позиции A -ионов |
| A_i^x | A_i^{2+} | Катион A во внедренной позиции |
| V_A^x | V_A^{2+} | Незанятая A -позиция (атомная вакансия) |
| V_A^+ | V_A^+ | Незанятая A -позиция |
| V_A^- | V_A^- | Незанятая A -позиция (ионная вакансия) |
| V_O^x | V_O^{2-} | Незанятая кислородная позиция (атомная вакансия) |
| V_O^- | V_O^- | Незанятая кислородная позиция (ионная вакансия) |

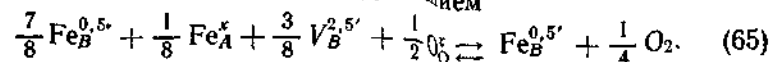
Реакции с использованием эффективного заряда:



Реакции с использованием истинного заряда:

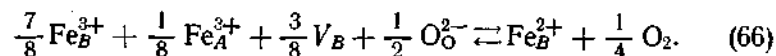


Предпочтительность использования концепции истинных зарядов при обсуждении конкретных типов разупорядочения в ферритах обусловлена двумя причинами: 1) характер связи в ферритах приближается к ионному; 2) наличие двух или более металлических подрешеток делает необходимым использовать дробные эффективные заряды, что, естественно, затрудняет обсуждение. Например, равновесие Fe^{2+}/Fe^{3+} в ферритах с обращенной шпинельной структурой при использовании концепции эффективных зарядов реакции записывается уравнением



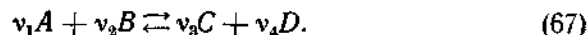
Средний заряд катионов в B -узлах равен $+2,5$ и, таким образом, трехвалентный катион в B -узле имеет эффективный заряд $+0,5$, а эффективный заряд двухвалентного катиона равен $-0,5$,

что же касается вакансии, то ее заряд равен +2,5. При использовании истинных зарядов реакция (65) записывается более просто:



В дальнейшем при анализе процессов разупорядочения в ферритах будут использованы как эффективные, так и истинные заряды.

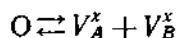
Анализ свойств ансамбля частиц, составляющих кристалл, методами статистической механики во многих случаях совпадает с выводами простой квазихимической модели, в которой структурные элементы кристалла рассматриваются как химические индивиды. Это позволяет использовать закон действующих масс для описания равновесий между нормальными составляющими и дефектами решетки. Допустим, что между структурными элементами кристалла A , B , C и D имеет место следующая квазихимическая реакция:



Согласно закону действующих масс, константа равновесия реакции (67)

$$K = \frac{[C]^{v_3} [D]^{v_4}}{[A]^{v_1} [B]^{v_2}},$$

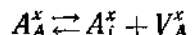
где $[A]$, $[B]$, $[C]$ и $[D]$ — доля узлов, занятых соответственно структурными элементами. Отсюда следует, что для кристалла бинарного соединения AB с разупорядочением типа Шоттки



константа разупорядочения равна

$$K_s = [V_A^x] [V_B^x],$$

а для кристалла AB с доминирующими дефектами по Френкелю



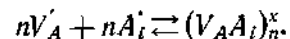
константа разупорядочения равна

$$K_F = [A_i^x] [V_A^x].$$

Следует учесть, что при оценке возможности применения закона действующих масс для распределения дефектов в окисных кристаллах нельзя пренебрегать преимущественным взаимодействием определенного типа дефектов с образованием ассоциатов, кластеров и даже протяженных дефектов.

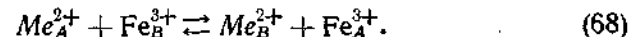
Если точечные дефекты, присутствующие в кристаллической решетке, занимают соседние кристаллографические положения, то в таком случае говорят об образовании ассоциата. Свойства

ассоциата, как правило, отличаются от свойств образующих его монодефектов, поэтому целесообразно рассматривать ассоциаты как самостоятельный тип дефектов. В принятом обозначении они могут быть записаны символами простых дефектов, заключенными в круглые скобки. Отметим, что один и тот же ассоциат может образовываться при взаимодействии дефектов с разными зарядами, например, из V_A^x и A_i^x или V_A' и A_i получается $(V_A A_i)^x$. Следствием более сильного взаимодействия дефектов, проявляющегося, как правило, при пониженных температурах, является образование кластеров различных размеров



При обсуждении процессов разупорядочения в ферритах, имеющих место при высоких температурах, в ряде случаев можно пренебречь взаимодействием точечных дефектов и использовать обычный квазихимический подход. Следует учитывать, что многие электромагнитные свойства ферритов и характер их изменения во времени (релаксационные процессы) связаны с взаимодействием дефектов. Существование кластерной структуры было доказано, в частности, для марганцевого феррита при температуре ниже комнатной.

Шпинельная структура ферритов с неэквивалентными для катионов тетраэдрическими A и октаэдрическими B положениями создает благоприятную возможность для собственного разупорядочения. Очевидно, что для стехиометрического моноферрита MeFe_2O_4 упорядоченная структура реализуется лишь для нормальной $\text{Me}_A^{2+}[\text{Fe}_B^{3+}\text{Fe}_B^{3+}]\text{O}_4$ или полностью обращенной $\text{Fe}_A^{3+}[\text{Me}_B^{2+}\text{Fe}_B^{3+}]\text{O}_4$ шпинели, причем в последнем случае при условии образования сверхструктуры. В реальных условиях, как правило, ферриты имеют смешанную структуру $\text{Me}_{1-x}^{2+}\text{Fe}_x^{3+}[\text{Me}_x^{2+}\text{Fe}_{2-x}^{3+}]\text{O}_4$, которая возникает в результате реакции атомного упорядочения



Для оценки степени такого разупорядочения, связанного с переходом ионов из одного положения в другое (из тетраэдрических в октаэдрические и наоборот), строго говоря, необходимо иметь свободную энергию отдельных ионов в различных положениях при стандартных условиях, т. е. величин $\xi^0(\text{Me}_A^{2+})$; $\xi^0(\text{Me}_B^{2+})$; $\xi^0(\text{Fe}_A^{3+})$; $\xi^0(\text{Fe}_B^{3+})$ в уравнении

$$\Delta G_{\text{раз}} = \xi^0(\text{Me}_B^{2+}) + \xi^0(\text{Fe}_A^{3+}) - \xi^0(\text{Me}_A^{2+}) - \xi^0(\text{Fe}_B^{3+}).$$

При $\Delta G_{\text{раз}} > 0$ равновесие реакции (68) сдвинуто влево, при $\Delta G_{\text{раз}} < 0$ — вправо.

Оценка степени атомного разупорядочения для ряда ферритов была сделана на основании рентгенографического и нейтронографического анализов, а также сопоставлением эксперимен-

тальных значений магнитных моментов с рассчитанными по Неелю в предположении о строго антипараллельном направлении спинов у ионов, занимающих различные металлические подрешетки.

При условии статистически беспорядочного распределения катионов в пределах каждой подрешетки равновесное состояние системы можно описать уравнением

$$K_{\text{равн}} = \frac{[Me_B^{3+}][Fe_A^{3+}]}{[Me_A^{2+}][Fe_B^{3+}]} = \frac{x^2}{(1-x)(2-x)},$$

где $K_{\text{равн}}$ — константа равновесия реакции (68); x — доля ионов Me_B^{2+} , перешедших в октаэдрические узлы. Используя экспериментальные данные о зависимости $x = f(T)$ и соотношение $\ln K_{\text{равн}} = \Delta S^\circ/R - \Delta H^\circ/RT$, где ΔS° и ΔH° — стандартные изменения соответственно энтропии и энтальпии реакции (68), были рассчитаны стандартные значения изменения энтальпии и энтропии разупорядочения шпинелей (табл. 29). Оказалось, что во всех случаях $\Delta S^\circ \approx 0$, что указывает на пренебрежимо малый вклад неконфигурационных изменений энтропии в процесс разупорядочения. Легко понять, что отрицательные значения $\Delta H_{\text{раз}}$ соответствуют шпинелям, в которых распределение катионов является промежуточным между беспорядочным и полностью обращенным, а положительные значения $\Delta H_{\text{раз}}$ соответствуют шпинелям, в которых распределение катионов является промежуточным между полностью нормальным и беспорядочным.

Очевидное стремление шпинельной структуры ферритов к атомному упорядочению при понижении температуры проявляется в перераспределении ионов не только между подрешетками, но и в пределах каждой из них (при наличии разноименных катионов).

В заключение следует отметить, что собственное атомное разупорядочение может существенным образом влиять на магнитные свойства ферритов и это обстоятельство надо учитывать,

ТАБЛИЦА 29

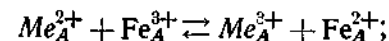
Энтальпия и степень атомного разупорядочения ферритов со структурой шпинели

| Состав феррита | $\Delta H_{\text{раз}}^\circ$ | Значение $[Me_B^{2+}]$ при температуре, К | |
|----------------------------------|-------------------------------|---|--------|
| | | 1000 | 1500 |
| NiFe ₂ O ₄ | -16,0 | 0,9997 | 0,9953 |
| MgFe ₂ O ₄ | -2,7 | 0,87 | 0,79 |
| ZnFe ₂ O ₄ | +1 | 0,37 | 0,47 |
| MnFe ₂ O ₄ | +0,5 | 0,62 | 0,66 |
| CoFe ₂ O ₄ | -1,0 | 0,74 | 0,73 |
| CuFe ₂ O ₄ | -12,0 | 0,9976 | 0,99 |

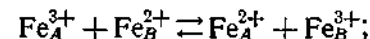
Когда решается задача получения материала со строго повторяющимися параметрами. В качестве технологического приема, стабилизирующего магнитные свойства ферритов, иногда рекомендуют дополнительные к основной термообработке отжиги при температурах 700—800°С в течение времени, достаточного для равновесного перераспределения ионов по подрешеткам.

Если в состав феррита входят ионы, принадлежащие двум или более переходным металлам с достаточно близким значением окислительных потенциалов, то возникает возможность электронного разупорядочения. Последнее может быть результатом:

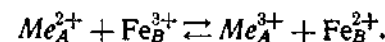
а) электронного обмена между разноименными ионами, находящимися в одинаковой подрешетке, например



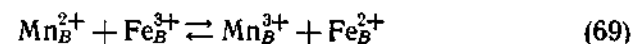
б) электронного обмена между однородными ионами, занимающими различные подрешетки — этот случай, по-видимому, реализуется в магнетите $Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4$ при повышении температуры



в) электронного обмена между разноименными ионами, занимающими различные подрешетки



При рассмотрении электронных дефектов следует определить основное состояние катионов, достигаемое при низких температурах. Например, при сопоставлении электросопротивления образцов $Mn_{1,2}Fe_{1,8}O_4$ и $Mn_{1,4}Fe_{1,6}O_4$ с сопротивлением образцов $Mn_{1,2}Fe_{1,7}Ti_{0,1}O_4$ и $Me_{1,4}Fe_{1,5}Ti_{0,1}O_4$ было обнаружено, что замещение части ионов железа ионами титана практически не оказывает никакого влияния. Это означает, что из следующих возможных вариантов замещения: а) $Fe^{3+} + Mn^{3+}$ на $Ti^{4+} + Mn^{2+}$; б) $2Fe^{3+}$ на $Ti^{4+} + Fe^{2+}$ реализуется первый и, следовательно, равновесие



при низких температурах сдвинуто вправо. Замещение по второму типу привело бы к появлению двухвалентного железа в октаэдрических положениях и, как следствие, к заметному уменьшению сопротивления, чего не наблюдается в действительности. Следовательно, основное состояние кристалла отвечает присутствию в октаэдрических положениях ионов Mn^{3+} и Fe^{2+} .

На основании измерений коэффициентов самодиффузии катионов и равновесного давления кислорода как функций состава железо-кобальтовой и железо-никелевой шпинели, удалось установить степень электронного разупорядочения в ферритах $CoFe_2O_4$ и $NiFe_2O_4$ (табл. 30).

ТАБЛИЦА 30

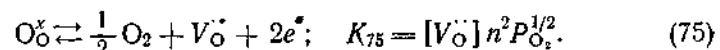
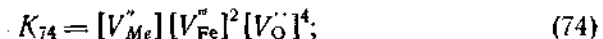
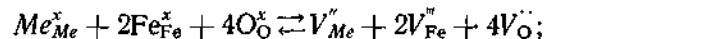
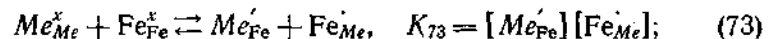
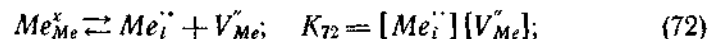
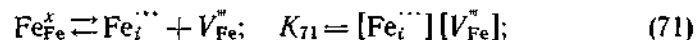
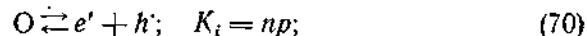
Константа равновесия, изменение свободной энергии, энтальпии и энтропии реакций разупорядочения

| T, °C | $Ni_B^{2+} + Fe_B^{3+} \rightleftharpoons Ni_B^{3+} + Fe_B^{2+}$ | | | | $Co_B^{2+} + Fe_B^{2+} \rightleftharpoons Co_B^{3+} + Fe_B^{2+}$ | | | |
|-------|--|-------------------------|-------------------------|------------------------------------|--|-------------------------|-------------------------|------------------------------------|
| | $K_p \cdot 10^4$ | ΔG° , ккал | ΔH° , ккал | $-\Delta S^\circ$, кал/(моль · К) | $K_p \cdot 10^4$ | ΔG° , ккал | ΔH° , ккал | $-\Delta S^\circ$, кал/(моль · К) |
| 900 | 0,55 | 22,8 | — | — | 0,99 | 16,1 | — | — |
| 1000 | 0,74 | 24,0 | 8,7 | 12 | 1,08 | 17,2 | 2,56 | 11,5 |
| 1100 | 0,92 | 25,3 | — | — | 1,18 | 18,3 | — | — |
| 1200 | 1,12 | 26,5 | — | — | 1,29 | 19,4 | — | — |

Концентрацию электронных дефектов в ферритах можно регулировать введением примесей. Известно, например, что при высоких температурах многие ферриты теряют кислород, в результате чего в решетке накапливается двухвалентное железо, обуславливающее появление значительной электронной проводимости. Указанный процесс можно предотвратить введением примесей, имеющих акцепторные свойства, например, щелочных металлов ($Na_{Me}^x \rightleftharpoons Na_{Me} + h^\cdot$).

6. ОСНОВНЫЕ ВИДЫ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В ФЕРРИТАХ

Рассмотрим задачу дефектообразования в нестехиометрических ферритах в общем виде. Сформулируем квазихимические реакции разупорядочения, приводящие к образованию дефектов, в предположении, что атомные дефекты имеют заряд, соответствующий наиболее характерной валентности катионов (Me^{2+} , Fe^{3+}) и кислорода (O^{2-}):

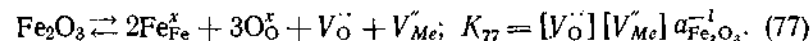


Поскольку рассматривается зависимость концентрации дефектов от состава феррита и парциального давления кислорода

в газовой фазе, следует дополнительно сформулировать квазихимические реакции, описывающие растворение в решетке феррита избытка MeO и Fe_2O_3 и связывающие концентрацию дефектов с активностью окислов:



$$K_{76} = [Me_{Fe}^{\cdot\cdot}]^2[Me_i^{\cdot\cdot}]a_{MeO}^{-4}; \quad (76)$$



Константа равновесия реакции образования феррита



может быть записана в виде

$$K = a_{MeO}a_{Fe_2O_3} = K^0 \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right), \quad (79)$$

где ΔG^0 — изменение стандартной свободной энергии реакции (78). С учетом уравнения (79) величину a_{MeO} можно устранить и уравнение (76) примет вид

$$K_{76} = [Me_{Fe}^{\cdot\cdot}]^2[Me_i^{\cdot\cdot}]K^{-4}a_{Fe_2O_3}^{-4}. \quad (80)$$

Для полного описания системы необходимо добавить уравнение, описывающее условие электронейтральности решетки

$$3[Fe_i^{\cdot\cdot}] + 2[Me_i^{\cdot\cdot}] + [Fe_{Me}^{\cdot\cdot}] + 2[V_O^{\cdot\cdot}] + p = n + [Me_{Fe}^{\cdot\cdot}] + 2[V_{Me}^{\cdot\cdot}] + 3[V_{Fe}^{\cdot\cdot}]. \quad (81)$$

Система уравнений (70)–(81) содержит в качестве переменных $[Me_i^{\cdot\cdot}]$, $[Fe_i^{\cdot\cdot}]$, $[Fe_{Me}^{\cdot\cdot}]$, $[V_O^{\cdot\cdot}]$, p , n , $[Me_{Fe}^{\cdot\cdot}]$, $[V_{Me}^{\cdot\cdot}]$, $[V_{Fe}^{\cdot\cdot}]$, $a_{Fe_2O_3}$, T и P_{O_2} и может быть использована для расчета концентрации дефектов как функции $a_{Fe_2O_3}$, P_{O_2} или T при фиксированных значениях отдельных параметров состояния. Решение этой системы уравнений представляет собой достаточно сложную задачу. Поэтому с целью упрощения уравнение электронейтральности аппроксимируется двумя членами. Физический смысл такого упрощения состоит в том, что данная пара дефектов имеет наибольшую концентрацию в рассматриваемой области. Таким образом, уравнение (81) может быть аппроксимировано двадцатью парными комбинациями дефектов. Рассмотрим связь между областями возможных составов феррита и реализующимися в них типами разупорядочения.

С учетом возможного варьирования состава процесс образования моноферрита из окислов можно выразить уравнением

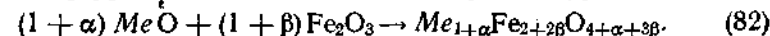


ТАБЛИЦА 31

Возможные типы разупорядочения в моноферрите
 $MeFe_2(1+y)O_4(1-w)$

| Состав | Концентрация точечных дефектов |
|---------------|--|
| $y > 0$ | $3[Fe_i^{'''}] = n, [Fe_{Me}^{\bullet}] = n, 2[V_O^{\bullet}] = n, 2[V_{Me}^{\bullet}] = p,$ $[V_O^{\bullet}] = [V_{Me}^{\bullet}], [Fe_{Me}^{\bullet}] = 2[V_{Me}^{\bullet}], 3[Fe_i^{'''}] = 2[V_{Me}^{\bullet}],$ $[Fe_{Me}^{\bullet}] = 3[V_{Fe}^{\bullet}]$ |
| $y \approx 0$ | $n = p, [Fe_i^{'''}] = [V_{Fe}^{\bullet}], [Me_i^{\bullet}] = [V_{Me}^{\bullet}], [Fe_{Me}^{\bullet}] = [Me_{Fe}^{\bullet}]$ |
| $y < 0$ | $3[Fe_i^{'''}] = [Me_{Fe}^{\bullet}], 2[Me_i^{\bullet}] = n, 2[Me_i^{\bullet}] = [Me_{Fe}^{\bullet}], 2[Me_i^{\bullet}] =$ $= 3[V_{Fe}^{\bullet}], 2[V_O^{\bullet}] = [Me_{Fe}^{\bullet}], 2[V_O^{\bullet}] = 3[V_{Fe}^{\bullet}],$ $p = 3[V_{Fe}^{\bullet}], p = [Me_{Fe}^{\bullet}]$ |

Если концентрацию анионных вакансий обозначить символом w и учесть, что в рассматриваемой структуре $[O_i^{\bullet}] = 0^*$, то

$$\alpha + 3\beta + 4w = 0. \quad (83)$$

Для выражения исходного состава введем переменную y соотношением

$$1 + y = \frac{1+\beta}{1+\alpha} \approx 1 + \beta - \alpha. \quad (84)$$

Из уравнений (83) и (84) следует, что:

$$\alpha = -\frac{3}{4}y - w, \quad (85)$$

$$\beta = \frac{1}{4}y - w. \quad (86)$$

Запишем уравнения баланса для различных ионов:

$$[Me_{Me}^{\bullet}] + [Me_i^{\bullet}] + [Me_{Fe}^{\bullet}] = 1 + \alpha = 1 - \frac{3}{4}y - w; \quad (87)$$

$$[Fe_{Fe}^{\bullet}] + [Fe_i^{'''}] + [Fe_{Me}^{\bullet}] = 2(1 + \beta) = 2 + \frac{1}{2}y - 2w; \quad (88)$$

$$[O_O^{\bullet}] = 4 + \alpha + 3\beta = 4(1 + w) \quad (89)$$

* Образование внедренных ионов кислорода маловероятно ввиду большой величины ионного радиуса O^{2-} .

в различных узлах решетки:

$$[Me_{Me}^{\bullet}] + [Fe_{Me}^{\bullet}] + [V_{Me}^{\bullet}] = 1; \quad (90)$$

$$[O_O^{\bullet}] + [V_O^{\bullet}] = 4; \quad (91)$$

$$[Fe_{Fe}^{\bullet}] + [Me_{Fe}^{\bullet}] + [V_{Fe}^{\bullet}] = 2. \quad (92)$$

Комбинируя уравнения (87)–(92), получаем соотношение

$$3[Fe_i^{'''}] - 2[Me_i^{\bullet}] + 5[Fe_{Me}^{\bullet}] - 5[Me_{Fe}^{\bullet}] - 3[V_{Fe}^{\bullet}] + 2[V_{Me}^{\bullet}] + [V_O^{\bullet}] = 3y, \quad (93)$$

связывающее концентрацию точечных дефектов с нестехиометрией кристалла. С помощью уравнения (93) легко определить область возможных составов (значений y), в которых реализуется тот или другой тип разупорядочения (табл. 31).

Для построения диаграммы состояния, описывающей зависимость концентрации точечных дефектов от активности окиси железа, уравнения (70)–(81) после логарифмирования дифференцируют, рассматривая в качестве переменной $\ln a_{Fe_2O_3}$. Обозначая производную $(\partial \ln [i] / \partial \ln a_{Fe_2O_3})_{T, P_{O_2}}$ символом n_i , получаем:

$$\left. \begin{aligned} n_e + n_h &= 0; & n_{Fe_i} + n_{V_{Fe}} &= 0; & n_{Me_i} + n_{V_{Me}} &= 0; \\ n_{Me_{Fe}} + n_{Fe_{Me}} &= 0; & n_{V_{Me}} + 2n_{V_{Fe}} + 4n_{V_O} &= 0; \\ n_{V_O} + 2n_e &= 0; & 4 + 2n_{Me_{Fe}} + n_{Me_i} &= 0; \\ n_{V_O} + n_{V_{Me}} &= 1. \end{aligned} \right\} \quad (94)$$

В табл. 32 представлены значения характеристических чисел n_i , найденные решением системы уравнений (94) и дополненные уравнением, полученным из соотношения между концентрациями доминирующих дефектов. На рис. 67 изображена одна из диаграмм в координатах $\ln [i] = f(\ln a_{Fe_2O_3})$, построенная для различных значений констант разупорядочения.

Для нахождения зависимости $\ln [i] = f(\ln P_{O_2})$ уравнения (70)–(81) после логарифмирования дифференцируют по незави-

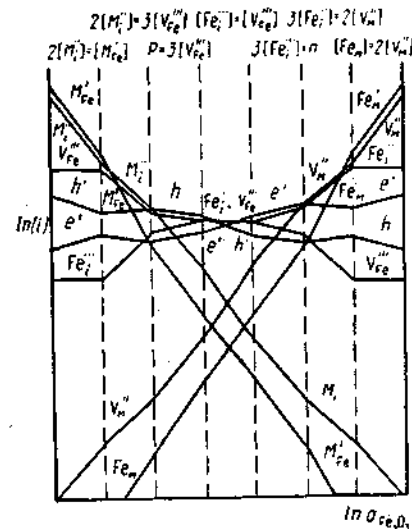


Рис. 67. Концентрация дефектов в феррите со структурой шпинели как функция состава при постоянных давлении кислорода и температуре ($y = 0$; $K_{78} > K_i > K_s > K_{80}$)

Значения характеристических чисел $n_i = \left(\frac{\partial \ln [i]}{\partial \ln a_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} \right)_{P_{\text{O}_2}, T=\text{const}}$
для моноферрита $\text{MeFe}_2(1+y)\text{O}_4$ (1-ш)

| Тип разупорядочения | n_i | | | | | | | | y |
|---|--------------------|-----------------------------|--------------------|-----------------------------|----------------------|---------------------|-----------------|----------------------|-----------------|
| | Fe_i^{**} | $\text{Fe}_{\text{Me}}^{*}$ | Me_i^{**} | $\text{Me}_{\text{Fe}}^{*}$ | V_{Fe}^{**} | V_{O}^{**} | e' | V_{Me}^{**} | h' |
| $3[\text{Fe}_i^{***}] = n$ | $\frac{1}{8}$ | $\frac{11}{8}$ | $-\frac{5}{4}$ | $-\frac{11}{8}$ | $-\frac{1}{8}$ | $-\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{8}$ | $\frac{5}{4}$ | $-\frac{1}{8}$ |
| $3[\text{Fe}_i^{***}] = 2[V_{\text{Me}}^{**}]$ | $\frac{4}{5}$ | $\frac{8}{5}$ | $-\frac{4}{5}$ | $-\frac{8}{5}$ | $-\frac{4}{5}$ | $\frac{1}{5}$ | $-\frac{1}{10}$ | $\frac{4}{5}$ | $-\frac{1}{10}$ |
| $[\text{Fe}_{\text{Me}}] = n$ | $-\frac{7}{4}$ | $\frac{3}{4}$ | $-\frac{5}{2}$ | $-\frac{3}{4}$ | $\frac{7}{4}$ | $-\frac{3}{2}$ | $\frac{3}{4}$ | $\frac{5}{2}$ | $-\frac{3}{4}$ |
| $[\text{Fe}_{\text{Me}}] = 3[V_{\text{Fe}}^{**}]$ | -1 | 1 | -2 | -1 | 1 | -1 | $\frac{1}{2}$ | 2 | $-\frac{1}{2}$ |
| $[\text{Fe}_{\text{Me}}] = 2[V_{\text{Me}}^{**}]$ | 0 | $\frac{4}{3}$ | $-\frac{4}{3}$ | $-\frac{4}{3}$ | 0 | $-\frac{1}{3}$ | $\frac{1}{6}$ | $\frac{4}{3}$ | $-\frac{1}{6}$ |
| $2[V_{\text{O}}^{**}] = n$ | $\frac{1}{2}$ | $\frac{3}{2}$ | -1 | $-\frac{3}{2}$ | $-\frac{1}{2}$ | 0 | 0 | 1 | 0 |
| $[V_{\text{O}}^{**}] = [V_{\text{Me}}^{**}]$ | $\frac{5}{4}$ | $\frac{7}{8}$ | $-\frac{1}{2}$ | $-\frac{7}{8}$ | $-\frac{5}{4}$ | $\frac{1}{2}$ | $-\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{4}$ |
| $p = 2[V_{\text{Me}}^{**}]$ | $\frac{3}{2}$ | $\frac{11}{6}$ | $-\frac{1}{3}$ | $-\frac{11}{6}$ | $-\frac{3}{2}$ | $\frac{2}{3}$ | $-\frac{1}{3}$ | $\frac{1}{3}$ | $\frac{1}{3}$ |
| $3[\text{Fe}_i^{***}] = [M_{\text{Fe}}^{*}]$ | -1 | 1 | -2 | -1 | 1 | -1 | $\frac{1}{2}$ | 2 | $-\frac{1}{2}$ |

>0

<0

Продолжение табл. 32

| Тип разупорядочения | n_i | | | | | | | | y |
|---|---------------------|-----------------------------|--------------------|-----------------------------|----------------------|---------------------|-----------------|----------------------|-----------------|
| | Fe_i^{***} | $\text{Fe}_{\text{Me}}^{*}$ | Me_i^{**} | $\text{Me}_{\text{Fe}}^{*}$ | V_{Fe}^{**} | V_{O}^{**} | e' | V_{Me}^{**} | h' |
| $2[M_{\text{Fe}}^{*}] = n$ | $\frac{3}{2}$ | $\frac{11}{6}$ | $-\frac{1}{3}$ | $-\frac{11}{6}$ | $-\frac{3}{2}$ | $\frac{2}{3}$ | $-\frac{1}{3}$ | $\frac{1}{3}$ | $\frac{1}{3}$ |
| $2[M_{\text{Fe}}^{*}] = [M_{\text{Fe}}^{*}]$ | 0 | $\frac{4}{3}$ | $-\frac{4}{3}$ | $-\frac{4}{3}$ | 0 | $-\frac{1}{3}$ | $\frac{1}{6}$ | $\frac{4}{3}$ | $-\frac{1}{6}$ |
| $2[M_{\text{Fe}}^{*}] = 3[V_{\text{Fe}}^{**}]$ | $\frac{4}{5}$ | $\frac{8}{5}$ | $-\frac{4}{5}$ | $-\frac{8}{5}$ | $-\frac{4}{5}$ | $\frac{4}{5}$ | $-\frac{1}{10}$ | $\frac{4}{5}$ | $-\frac{1}{10}$ |
| $2[V_{\text{O}}^{**}] = 3[V_{\text{Fe}}^{**}]$ | $\frac{1}{5}$ | $\frac{7}{5}$ | $-\frac{6}{5}$ | $-\frac{7}{5}$ | $-\frac{1}{5}$ | $-\frac{1}{5}$ | $\frac{1}{10}$ | $\frac{6}{5}$ | $-\frac{1}{10}$ |
| $p = 3[V_{\text{Fe}}^{**}]$ | $\frac{1}{8}$ | $\frac{11}{8}$ | $-\frac{5}{4}$ | $-\frac{11}{8}$ | $-\frac{1}{8}$ | $-\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{8}$ | $\frac{5}{4}$ | $-\frac{1}{8}$ |
| $p = [M_{\text{Fe}}^{*}]$ | $-\frac{7}{4}$ | $\frac{3}{4}$ | $-\frac{5}{2}$ | $-\frac{3}{4}$ | $\frac{7}{4}$ | $-\frac{3}{2}$ | $\frac{3}{4}$ | $\frac{5}{2}$ | $-\frac{3}{4}$ |
| $2[V_{\text{O}}^{**}] = [M_{\text{Fe}}^{*}]$ | -1 | 1 | -2 | -1 | 1 | -1 | $\frac{1}{2}$ | 2 | $-\frac{1}{2}$ |
| $[\text{Fe}_{\text{Me}}] = [M_{\text{Fe}}^{*}]$ | -4 | 0 | -4 | 0 | 4 | -3 | $-\frac{3}{2}$ | 4 | $\frac{3}{2}$ |
| $[\text{Fe}_i^{***}] = [V_{\text{Fe}}^{**}]$ | 0 | $\frac{4}{3}$ | $-\frac{4}{3}$ | $-\frac{4}{3}$ | 0 | $-\frac{1}{3}$ | $\frac{1}{6}$ | $\frac{4}{3}$ | $-\frac{1}{6}$ |
| $[M_{\text{Fe}}^{*}] = [V_{\text{Me}}^{**}]$ | 2 | 2 | 0 | -2 | -2 | 1 | $-\frac{1}{2}$ | 0 | $\frac{1}{2}$ |
| $n = p$ | $\frac{1}{2}$ | $\frac{3}{2}$ | -1 | $-\frac{3}{2}$ | $-\frac{1}{2}$ | 0 | 0 | 1 | 0 |

<0

≈0

симой переменной $\ln P_{O_2}$ и получают систему уравнений, необходимую для расчета характеристических чисел

$$n_i = (\partial \ln [i] / \partial \ln P_{O_2})_{a_{Fe_2O_3}, T}$$

$$\left. \begin{aligned} n_e + n_h &= 0; \quad n_{Fe_i} + n_{V_{Fe}} = 0; \quad n_{Me_i} + n_{V_{Me}} = 0; \\ n_{Me_{Fe}} + n_{Fe_{Me}} &= 0; \quad n_{V_{Me}} + 2n_{V_{Fe}} + 4n_{V_O} = 0; \\ \frac{1}{2} + n_{V_O} + 2n_e &= 0; \quad 2n_{Me_{Fe}} + n_{Me_i} = 0; \\ n_{V_O} + n_{V_{Me}} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (95)$$

Результаты расчета характеристических чисел n_i представлены в табл. 33, а на рис. 68 изображена одна из диаграмм в координатах $\ln [i] = f(\ln P_{O_2})$. Нетрудно убедиться, что для фиксированного состава при постоянной температуре изменение парциального давления кислорода в газовой фазе существенно сказывается на концентрации атомных и электронных дефектов, приводя даже к смене типа разупорядочения. Это говорит о том, что метод контролируемого изменения давления кислорода может быть эффективно использован для получения ферритов с заданным уровнем дефектов.

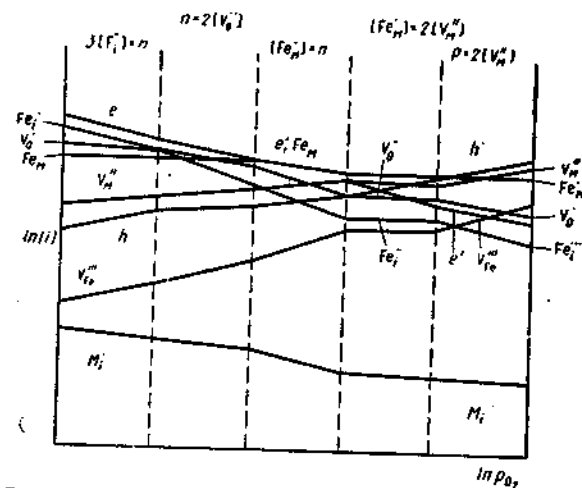


Рис. 68. Концентрация дефектов в феррите со структурой шпинели как функция давления кислорода при постоянных соотношении MeO/Fe_2O_3 и температуре

Значения характеристических чисел $n_i = \left(\frac{\partial \ln [i]}{\partial \ln P_{O_2}} \right)_{a_{Fe_2O_3}, T = \text{const}}$ для моноферрита $MeFe_2(1+y)O_4(1-w)$

| Тип разупорядочения | n_i | | | | | | | | | |
|--------------------------|-----------------|-----------|----------------|----------|-------------|------------|----------------|------|----------------|-----|
| | Fe'''_i | Fe''_Me | Me''_i | Me'_Fe | V'''_{Fe} | V''_{Me} | V''_O | e' | h' | y |
| $3[Fe'_i] = n$ | $-\frac{3}{16}$ | 0 | $-\frac{3}{8}$ | 0 | 0 | 0 | $-\frac{1}{4}$ | 0 | $-\frac{1}{4}$ | $>$ |
| | | | | | | | | | | |
| $3[Fe'_i] = 2[V''_{Me}]$ | $-\frac{3}{16}$ | 0 | $-\frac{3}{8}$ | 0 | 0 | 0 | $-\frac{1}{4}$ | 0 | $-\frac{1}{4}$ | $>$ |
| $[Fe'_Me] = n$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | $>$ |
| $[Fe'_Me] = 3[V'_{Fe}]$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | $>$ |
| $[Fe'_Me] = 2[V''_{Me}]$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | $>$ |
| $n = 2[V''_O]$ | $-\frac{1}{4}$ | 0 | $-\frac{1}{4}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | $>$ |
| $[V''_O] = [V'_{Me}]$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | $>$ |
| $p = 2[V'_{Me}]$ | $-\frac{1}{4}$ | 0 | $-\frac{1}{4}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | $>$ |
| $3[Fe'_i] = [Me'_Fe]$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | $<$ |

| Тип разупорядочения | $\sum n_i$ | | | | | | | y | | Δ |
|---|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|---------------|----------------|----------------|----------------|-------------|
| | Fe_i^{***} | Fe_i^{**} | Me_i^{**} | Me_{Fe}^{**} | V_{Fe}^{**} | V_{Me}^{**} | V_O^{**} | e' | h' | |
| $n = 2 [Me_i^{**}]$ $[Me_{Fe}^{**}] = 2 [Me_i^{**}]$ $2 [Me_i^{**}] = 3 [V_{Fe}^{**}]$ $[Me_{Fe}^{**}] = 2 [V_O^{**}]$ $2 [V_O^{**}] = 3 [V_{Fe}^{**}]$ $p = 3 [V_{Fe}^{**}]$ $p = [Me_{Fe}^{**}]$ $p = n$ | $-\frac{1}{4}$ | $-\frac{1}{12}$ | $-\frac{1}{6}$ | $-\frac{1}{12}$ | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{6}$ | $-\frac{1}{6}$ | $-\frac{1}{6}$ | $-\frac{1}{6}$ | < 0 |
| | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | $-\frac{1}{4}$ | $-\frac{1}{4}$ | < 0 |
| | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | $-\frac{1}{4}$ | $-\frac{1}{4}$ | < 0 |
| | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | $-\frac{1}{4}$ | $-\frac{1}{4}$ | < 0 |
| | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | $-\frac{1}{4}$ | $-\frac{1}{4}$ | < 0 |
| $[Fe_{Me}^{**}] = [Me_{Fe}^{**}]$ $[Fe_i^{**}] = [V_{Fe}^{**}]$ $[Me_i^{**}] = [V_{Me}^{**}]$ | $-\frac{3}{16}$ | $-\frac{1}{16}$ | $-\frac{1}{8}$ | $-\frac{1}{16}$ | $\frac{3}{16}$ | $\frac{1}{8}$ | $-\frac{1}{8}$ | $\frac{3}{16}$ | $\frac{1}{8}$ | < 0 |
| | $-\frac{3}{8}$ | $-\frac{1}{8}$ | $-\frac{1}{4}$ | $-\frac{1}{8}$ | $\frac{3}{8}$ | $\frac{1}{4}$ | $-\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{8}$ | $\frac{1}{8}$ | < 0 |
| | $-\frac{3}{4}$ | $-\frac{1}{4}$ | $-\frac{1}{2}$ | $-\frac{1}{4}$ | $\frac{3}{4}$ | $\frac{1}{2}$ | $-\frac{1}{2}$ | 0 | 0 | < 0 |
| | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | $-\frac{1}{4}$ | $-\frac{1}{4}$ | ≈ 0 |
| | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | $-\frac{1}{4}$ | $-\frac{1}{4}$ | ≈ 0 |

7. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕРРИТОВ И ФЕРРИТООБРАЗУЮЩИХ ОКИСЛОВ

Знание термодинамических и термохимических свойств ферритов и ферритообразующих окислов позволяет решить ряд практически важных задач, в том числе: 1) оценить возможность образования феррита того или иного состава; 2) охарактеризовать полученный материал с точки зрения его стабильности по отношению к внешним условиям (T , P_{O_2}). Решение второй задачи сводится к построению диаграммы состояния феррита состава $Me_x Me_y Fe_{3-x-y} O_{4-y}$ в координатах $\lg P_{O_2} = f(1/T)_{x, y = \text{const}}$.

Рассмотрим первую из поставленных задач.

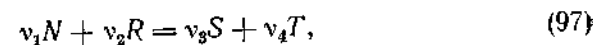
Основное уравнение, описывающее химические превращения, связывает изменения свободной энергии Гиббса ΔG , энтальпии ΔH и энтропии ΔS процесса:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S.$$

Принципиальная возможность или невозможность любого взаимодействия при $T = \text{const}$ и $P_{O_2} = \text{const}$ определяется свободной энергией Гиббса. Твердофазные реакции



и



где K , L , M , N , R , S , T — простые вещества или химические соединения, принципиально возможны и действительно имеют место при отсутствии кинетических затруднений, если $\Delta G_{96} < 0$, $\Delta G_{97} < 0$. В противном случае ($\Delta G_{96} > 0$, $\Delta G_{97} > 0$) возможны только процессы, обратные реакциям (96) и (97).

Согласно определению, химический потенциал любого i -того участка реакции выражается уравнением

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i, \quad (98)$$

где μ_i^0 — стандартный химический потенциал компонента i ; a_i — его активность. Так как для реакции в целом изменение свободной энергии равно алгебраической сумме химических потенциалов продуктов и реагентов, т. е.

$$\Delta G = \sum_i v_i \mu_i, \quad (99)$$

из уравнений (98) и (99) следует, что

$$\Delta G_{95} = (\Delta \mu_i^0)_1 + RT \ln \frac{a_M^{\nu_M}}{a_K^{\nu_K} a_L^{\nu_L}}, \quad (100)$$

$$\Delta G_{97} = (\Delta \mu_i^0)_2 + RT \ln \frac{a_S^{\nu_S} a_T^{\nu_T}}{a_N^{\nu_N} a_R^{\nu_R}}. \quad (101)$$

В состоянии равновесия, для которого $\Delta G = 0$, уравнения (100) и (101) приводят к соотношениям:

$$\Delta G_{96} = (\Delta \mu_i)_1 = -RT \ln \left(\frac{a_M^y}{a_L^y a_T^y} \right)_{\text{равн}} \quad (102)$$

$$\Delta G_{97} = (\Delta \mu_i)_2 = -RT \ln \left(\frac{a_S^y a_T^y}{a_N^y a_R^y} \right)_{\text{равн}} \quad (103)$$

Отметим, что в уравнениях (100) и (101) фигурируют значения активности исходных реагентов и конечных продуктов рассматриваемых реакций, тогда как в уравнения (102) и (103) входят активности, относящиеся к состоянию равновесия.

Исходя из уравнений (100) и (101), для оценки принципиальной возможности твердофазных взаимодействий типа (96) и (97) независимо от того, являются ли химические индивиды K , L , M , N , R , S , T чистыми фазами или присутствуют в связанной форме с произвольной активностью, необходимо знать $(\Delta \mu_i)_1$ и $(\Delta \mu_i)_2$.

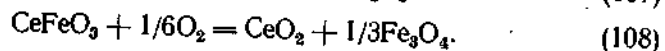
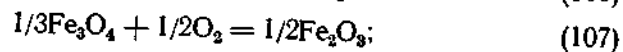
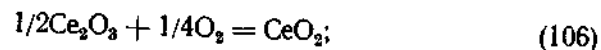
Для определения ΔG^0 твердофазных реакций наиболее универсальным является метод электродвижущих сил в гальванических ячейках с ионопроводящим электролитом. Основа метода заключается в том, чтобы составить обратимую электрохимическую цепь, потенциалобразующая реакция которой совпадала бы (или была тесно связана) с исследуемой твердофазной реакцией. Например, необходимо изучить термодинамику образования ортоферрита церия по реакции



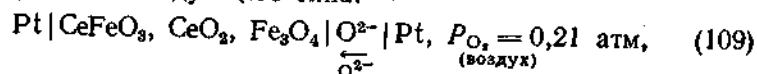
если экспериментально установлено, что продуктами окисления CeFeO_3 , находящимися в равновесии с ортоферритной фазой, являются магнетит и CeO_2 . Тогда изменение свободной энергии реакции (104) можно представить в виде

$$\Delta G_{(104)}^0 = \Delta G_{(106)}^0 - \Delta G_{(107)}^0 - \Delta G_{(108)}^0, \quad (105)$$

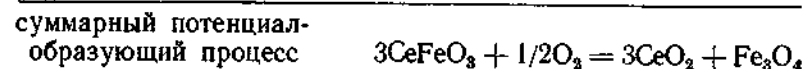
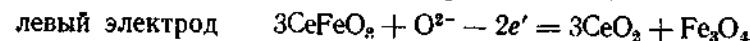
где $\Delta G_{(106)}^0$, $\Delta G_{(107)}^0$ и $\Delta G_{(108)}^0$ — изменения свободной энергии реакций:



Для реакций (106) и (107) изменения свободной энергии известны и равны $-23,5$ и $-2,43$ ккал/моль соответственно (при $T = 1300$ К). Следовательно, для расчета $\Delta G_{(104)}^0$ необходимо определить величину $\Delta G_{(108)}^0$. Для этого удобно использовать гальваническую цепь следующего типа:



где $|\text{O}^{2-}|$ — кислородпроводящий твердый электролит. У правого электрода гальванической цепи (109) химический потенциал кислорода выше, чем у левого ($\mu_{\text{O}}^{\text{O}_2} > \mu_{\text{O}}^{\text{O}_2}$). Это приводит к переносу ионов кислорода справа налево, как показано стрелкой в электрохимической цепи (109). Результатом переноса являются следующие электродные реакции:



В состоянии электрохимического равновесия для каждого i -компонента системы во всех ее точках электрохимический потенциал постоянен, т. е.

$$\Delta \mu_i = \Delta \mu_i^0 + z_i F E, \quad (110)$$

где F — число Фарадея (96491 К/г-экв); $z_i F E$ — электрическая работа, связанная с переносом заряда ($z_i F$) 1 г-иона i -компонента между точками с разностью потенциалов, равной E .

Для рассматриваемого элемента в состоянии электрохимического равновесия $\Delta \mu_i^0 + 2FE$, т. е. $\Delta \mu_i^0 = -2FE$, где E — э. д. с. элемента. Поскольку перенос 1 г-иона кислорода от правого электрода к левому сопровождается исчезновением 3 г-молей ортоферрита церия, то

$$\Delta G_{(108)}^0 = \frac{\Delta \mu_{\text{O}}^0}{3} = -\frac{2FE}{3}.$$

Для гальванической цепи (109) экспериментально найдено

$$E = 1541,7 - 0,739T \text{ мВ},$$

откуда следует, что для реакции (108) при 1300 К $\Delta G_{(108)}^0 = -9,64$ ккал/моль.

Подставляя соответствующие значения ΔG^0 в уравнение (105), окончательно получаем

$$\Delta G_{(104)}^0 = -11,43 \text{ ккал/моль}.$$

Основные трудности использования метода э. д. с. для изучения твердофазных реакций связаны с необходимостью соблюдения следующих условий: 1) электролит должен обладать достаточно высокой проводимостью исключительно ионного типа (в противном случае имеет место одновременный перенос электронов от одного электрода к другому и измеренное значение э. д. с. не соответствует равновесию); 2) химическое взаимодействие электрода с электролитом должно быть пренебрежимо мало; 3) должно отсутствовать взаимодействие электролита и электро-

дов с окружающей газовой фазой и перенос летучих компонентов через газовую фазу от одного электрода к другому.

Другими словами, термодинамику твердофазных реакций можно изучать лишь в обратимых электрохимических цепях, потенциалобразующая реакция которых связана с исследуемыми реакциями.

В настоящее время наибольшее распространение получили кислородпроводящие твердые электролиты типа ZrO_2 , легированные CaO и $ThO_2(Y_2O_3)$, которые очень удобны для изучения реакций с участием окислов. Для этих электролитов условия сохранения чисто кислородной проводимости ($t_i \geq 0,99$) определяются уравнениями:

для $ZrO_2(CaO)$

$$\lg P_{O_2} \geq -\frac{60\,500}{T} + 23,5(1073 - 1473K);$$

для $ThO_2(Y_2O_3)$

$$\lg P_{O_2} \geq -\frac{56\,000}{T} + 17,4(1000 - 1400K).$$

При более низком химическом потенциале кислорода над электродом из-за появления заметной электронной проводимости электролита обратимость электрохимической цепи нарушается.

Было бы неверно полагать, что твердофазные реакции между окислами можно исследовать лишь в цепях с кислородпроводящим твердым электролитом. В общем случае в методе э. д. с. могут быть использованы и другие, как анион-, так и катионпроводящие твердые электролиты, обладающие чисто ионной проводимостью в широком диапазоне химического потенциала составляющих их компонентов и температур.

Термохимический метод определения стандартного изменения свободной энергии твердофазных реакций ΔG_T° основан на измерениях теплового эффекта реакции и теплоемкости ее реагентов (C_p) и продуктов, т. е. на использовании соотношения $\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T \Delta S_T^\circ$.

Измерения ΔH и $C_p = f(T)$ осуществляют в различных калориметрических системах, достоинства и недостатки которых и порядок проведения калориметрического эксперимента подробно описаны в литературе. Определение ΔH_T° твердофазной реакции, непосредственно осуществляемой в калориметре, практикуется сравнительно редко из-за низкой величины теплового эффекта, крайне растянутого во времени, и обусловленных этим значительных погрешностей измерений. На практике ΔH_T° определяют косвенным путем, используя термохимический цикл Гесса, основанный на измерении больших эффектов реакций с участием реагентов и продуктов твердофазного взаимодействия.

Для определения ΔH_T° реакции



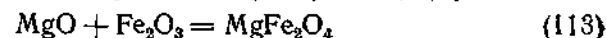
были измерены теплоты растворения смеси окислов $\Delta H'$ и феррита ($\Delta H_{CuFe_2O_4}$) в смеси серной и фосфорной кислот при 413 К. Согласно закону Гесса:

$$(\Delta H_{(111)}^\circ)_{413K} = \Delta H' - \Delta H_{CuFe_2O_4} \quad (112)$$

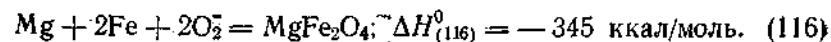
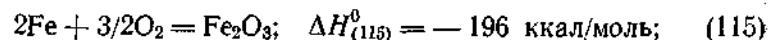
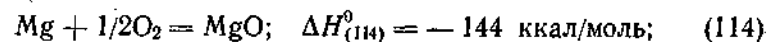
Подставляя в уравнение (112) экспериментально найденные значения $\Delta H' = -61,5$ ккал/моль; $\Delta H_{CuFe_2O_4} = -59,6$ ккал/моль, получаем $(\Delta H_{(111)}^\circ)_{413K} = -1,9$ ккал/моль.

Разумеется, что далеко не всякий растворитель может быть использован для калориметрических целей. В этой роли могут выступать только вещества нелетучие, термически стабильные и эффективные как растворитель в условиях калориметрического эксперимента. Для ферритов, в частности, наибольшее распространение в качестве растворителя получил расплав состава $2PbO \cdot B_2O_3$. При использовании калориметрии растворения самым существенным источником ошибок является неопределенность исходного состояния веществ, подвергаемых растворению. Чтобы свести к минимуму погрешности, связанные с неопределенностью исходного состояния твердых фаз, их следует подвергнуть предварительному обжигу при температуре, близкой к температуре рекристаллизации.

Методика определения ΔH° твердофазных реакций, основанная на непосредственном измерении теплот сгорания металлов с образованием реагентов и продуктов твердофазной реакции, применяется достаточно широко. Например, $\Delta H_{(108)}^\circ$ реакции



была определена из измерения теплот окисления металлов в калориметрической бомбе



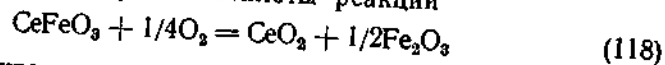
Отсюда получаем

$$\Delta H_{(113)}^\circ = \Delta H_{(114)}^\circ - \Delta H_{(115)}^\circ - \Delta H_{(116)}^\circ = -5 \text{ ккал/моль}. \quad (117)$$

Эта методика не может быть признана безукоризненной из-за погрешностей, обусловленных несовершенством кристаллической решетки продуктов окисления, как правило, обладающих заметной избыточной энтальпией.

Определение теплот окисления или восстановления продукта твердофазного взаимодействия также с успехом может быть использовано для определения энтальпии реакции образования фер-

ритов. Например, при термохимическом исследовании ортоферрита церия была использована способность CeFeO_3 быстро окисляться до CeO_2 и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при повышенных температурах. Экспериментально в калориметре при 975 К определялся тепловой эффект, являющийся суммой теплоты реакции



и изменения энтальпии ортоферрита при нагревании от 298 до 975 К, т. е.

$$Q = \Delta H_{975}^0 (118) + (H_{975} - H_{298})_{\text{CeFeO}_3} \quad (119)$$

Было найдено, что $Q = -4,02 \pm 0,11$ ккал/моль. Для реакции (118) можно записать

$$\Delta H_{975}^0 (118) = \Delta H_{298}^0 (118) + (H_{975} - H_{298})_{\text{CeO}_2} + 1/2 (H_{975} - H_{298})_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - 1/4 (H_{975} - H_{298})_{\text{O}_2} - (H_{975} - H_{298})_{\text{CeFeO}_3} \quad (120)$$

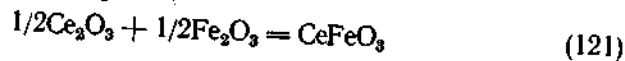
Из сопоставления соотношений (119) и (120) следует

$$\Delta H_{298}^0 (118) = Q - (H_{975} - H_{298})_{\text{CeO}_2} - 1/2 (H_{975} - H_{298})_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 1/4 (H_{975} - H_{298})_{\text{O}_2}$$

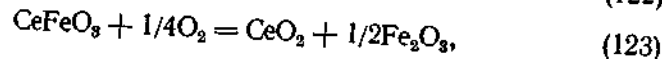
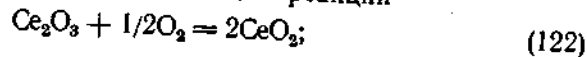
Подставляя известные из литературы значения слагаемых в правую часть полученного соотношения и используя экспериментально определенное значение Q , найдено

$$\Delta H_{298}^0 (118) = -26,10 \pm 0,30 \text{ ккал/моль.}$$

Очевидно, что энтальпия образования ортоферрита церия из окислов при 298 К по реакции



может быть рассчитана как комбинация реакций

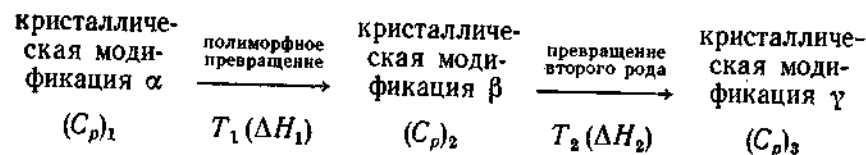


так как из литературы известно значение $\Delta H_{298}^0 (122) = -85,43 \pm 0,26$ ккал/моль. Следовательно, $\Delta H_{298}^0 (121) = 1/2 \Delta H_{298}^0 (122) - \Delta H_{298}^0 (123) = -16,62 \pm 0,46$ ккал/моль.

Рассмотрим методы оценки величины ΔS_T твердофазных реакций. Поскольку для всех веществ при $T \rightarrow 0$ величина S_0 одинакова и мало отличается от нуля, изменение энтропии может быть выражено в виде

$$\Delta S_T = \int_0^T C_p d \ln T. \quad (124)$$

Экспериментальное определение ΔS_T сводится к измерению C_p в интервале температур от T до самых низких ($T \rightarrow 0$ К). Учитывая трудности измерения C_p при гелиевой температуре, обычно кривые $C_p = f(T)$ экстраполируют, используя функции Дебая и Эйнштейна. Графическое интегрирование кривой $C_p = f(T)$ в пределах от 0 до T позволяет оценить величину S_T . Если в этом интервале температур имеют место кристаллографические превращения, их следует учесть по следующей схеме:



В этом случае

$$S_T^0 = \int_0^{T_1} (C_p)_1 d \ln T + \frac{\Delta H_1}{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} (C_p)_2 d \ln T + \frac{\Delta H_2}{T_2} + \int_{T_2}^T (C_p)_3 d \ln T.$$

Для твердофазных реакций, ведущих к образованию фаз переменного состава или соединений, склонных к сильному разупорядочению, соотношение (124) использовать нельзя, так как $\Delta S_0 \neq 0$. Например, для феррита магния максимальный вклад конфигурационной энтропии оценивается величиной $2R \ln 2 \approx 2,75$ кал/(моль \cdot $^\circ\text{C}$), а при беспорядочном распределении ионов Mg^{2+} и Fe^{3+} по октаэдрическим узлам шпинельной структуры $\Delta S_0 = 0,80$ кал/(моль \cdot $^\circ\text{C}$). Следовательно, для реакции $\text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{MgFe}_2\text{O}_4$ ΔS_0 может изменяться от 0,80 до 2,75 кал/(моль \cdot $^\circ\text{C}$).

В табл. 34 приведены термодинамические данные для некоторых ферритов.

Методы химической термодинамики позволяют также решить и вторую практическую важную задачу — построить равновесную фазовую диаграмму состояния $\ln P_{\text{O}_2} = f(1/T)$ для ферритового материала, имеющего фиксированный катионный состав. Построение диаграммы состояния феррита $\text{Me}_x\text{Me}_y'\text{Fe}_{3-x-y}\text{O}_{4+y}$ предусматривает: 1) установление интервалов температур и парциальных давлений кислорода (как наиболее летучего компонента), в которых полученный ферритовый материал сохраняет однофазность; 2) установление взаимосвязи между температурой T , парциальным давлением кислорода P_{O_2} и составом феррита внутри однофазной области.

¹ Как правило, полагают, что изменение состава феррита связано лишь с изменением концентрации кислорода в конденсированной фазе, тогда как катионный состав феррита остается неизменным. Высказанное предположение неправомерно для ферритов, содержащих летучие компоненты, например окислы Li, Zn, Cd.

ТАБЛИЦА 34

Температурные зависимости и величины изменения свободной энергии для некоторых твердофазных реакций образования ферритов из окислов ($\Delta G_T = A + BT$ ккал/моль)

| Реакция | A | B · 10 ³ | Интервал температур, К | ΔG_T (Т, К), ккал/моль |
|---|--------|---------------------|------------------------|--------------------------------|
| $MgO + Fe_2O_3 = MgFe_2O_4$ | -5,75 | +0,32 | 1100—1700 | -5,40 (1100) |
| $CaO + Fe_2O_3 = CaFe_2O_4$ | -7,10 | -1,15 | 1100—1300 | -8,37 (1100) |
| $MnO + Fe_2O_3 = MnFe_2O_4$ | -9,7 | +0,25 | 1273—1473 | -9,38 (1300) |
| $CoO + Fe_2O_3 = CoFe_2O_4$ | -5,4 | -3,2 | 900—1200 | -8,92 (1100) |
| $NiO + Fe_2O_3 = NiFe_2O_4$ | -4,75 | -1,00 | 1173—1473 | -5,85 (1100) |
| $ZnO + Fe_2O_3 = ZnFe_2O_4$ | -4,56 | -0,27 | 1073—1373 | -4,86 (1100) |
| $\frac{1}{2}Y_2O_3 + \frac{1}{2}Fe_2O_3 = YFeO_3$ | -3,72 | +2,45 | 1173—1373 | -0,54 (1300) |
| $\frac{1}{2}La_2O_3 + \frac{1}{2}Fe_2O_3 = LaFeO_3$ | -11,70 | +2,66 | 1223—1373 | -7,98 (1300) |
| $\frac{1}{2}Ce_2O_3 + \frac{1}{2}Fe_2O_3 = CeFeO_3$ | — | — | — | -13,1 (1300) |
| $\frac{1}{2}Pr_2O_3 + \frac{1}{2}Fe_2O_3 = PrFeO_3$ | -13,23 | -0,28 | 1223—1373 | -12,87 (1300) |
| $\frac{1}{2}Nd_2O_3 + \frac{1}{2}Fe_2O_3 = NdFeO_3$ | -10,62 | -1,6 | 1220—1400 | -12,70 (1300) |
| $\frac{1}{2}Sm_2O_3 + \frac{1}{2}Fe_2O_3 = SmFeO_3$ | -6,43 | -3,7 | 1200—1400 | -11,24 (1300) |
| $\frac{1}{2}Eu_2O_3 + \frac{1}{2}Fe_2O_3 = EuFeO_3$ | -10,01 | +0,28 | 1223—1375 | -9,65 (1300) |
| $\frac{1}{2}Gd_2O_3 + \frac{1}{2}Fe_2O_3 = GdFeO_3$ | -7,18 | -2,45 | 1200—1400 | -70,37 (1300) |
| $\frac{1}{2}Er_2O_3 + \frac{1}{2}Fe_2O_3 = ErFeO_3$ | -2,05 | -3,69 | 1150—1320 | -6,85 (1300) |
| $\frac{1}{2}Yb_2O_3 + \frac{1}{2}Fe_2O_3 = YbFeO_3$ | — | — | — | -26,4 (1473) |
| $\frac{1}{2}Lu_2O_3 + \frac{1}{2}Fe_2O_3 = LuFeO_3$ | — | — | — | -31,8 (1473) |
| $\frac{1}{2}Tb_2O_3 + \frac{1}{2}Fe_2O_3 = TbFeO_3$ | -24,66 | -9,1 | 1150—1250 | -34,67 (1100) |
| $\frac{1}{2}Dy_2O_3 + \frac{1}{2}Fe_2O_3 = DyFeO_3$ | — | — | — | -20,9 (1473) |

Для определения положения границ ферритового поля на диаграмме состояния $\lg P_{O_2} = f(1/T)$ широко применяют методы рентгенофазового и микроскопического анализов, которые позволяют обнаружить присутствие второй фазы в количествах, превышающих 1—2% (по массе). Вместе с тем образование зародышей новой фазы и выделение ее в равновесных количествах происходят лишь при наличии значительного пересыщения, что может привести к получению недостоверных результатов относительно положения фазовой границы на диаграмме.

В связи с этим значительный интерес представляет использование метода определения электропроводности. В качестве примера можно привести результаты измерений электропроводности

окислов марганца в зависимости от парциального давления кислорода при постоянной температуре (рис. 69). Зависимость $\lg R = f(\lg P_{O_2})_{T=1200^\circ C}$ имеет разрыв при $\lg P_{O_2} = -4$, что связано с переходом $3MnO + \frac{1}{2}O_2 = Mn_3O_4$, подтвержденным данными рентгенофазового анализа закаленных образцов.

Очевидно, что проведение подобных измерений при различных температурах позволяет полностью определить положение высококислородной границы поля однофазного MnO на диаграмме

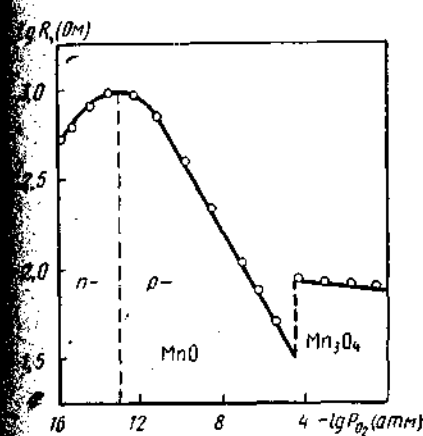


Рис. 69. Изменение электропроводности образцов MnO и Mn_3O_4 в зависимости от парциального давления кислорода в газовой фазе при $1200^\circ C$

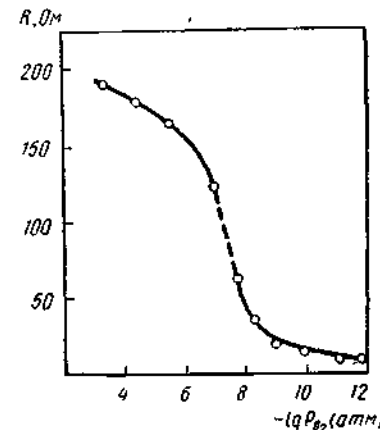


Рис. 70. Изменение электропроводности образца феррита $Ni_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4$ в зависимости от парциального давления кислорода в газовой фазе при $1002^\circ C$

состояния в координатах $\lg P_{O_2} - 1/T$. Аналогичные измерения могут быть проведены и для определения низкокислородной границы. На рис. 70 приведена одна из типичных кривых, характеризующая изменение сопротивления однофазного (в исходном состоянии) никельцинкового феррита состава $Ni_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4$ с уменьшением парциального давления кислорода в газовой фазе ($T = \text{const}$). Видно, что в интервале P_{O_2} от 10^{-7} до 10^{-8} атм происходит резкое уменьшение сопротивления, связанное с диссоциацией феррита и выделением второй, закисной фазы. Исследование аналогичных зависимостей в области температур $900-1050^\circ C$ позволило определить низкокислородную границу существования однофазного шпинельного поля феррита $Ni_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4$ (рис. 71).

Отметим, что кинетические затруднения, связанные с образованием зародышей новой фазы, в полной мере могут проявляться и при исследовании фазовых границ методом электропроводности. Вместе с тем метод электропроводности имеет существенные преимущества, поскольку позволяет получить информацию о положении фазовой границы достаточно быстро. Отметим, что окончательная расшифровка аномального поведения зависимостей типа $\lg R = f(\lg P_{O_2})_T$ и $\lg R = f(1/T)_{P_{O_2}}$ может быть дана лишь

с привлечением данных рентгенофазового и микроскопического анализов.

Установление взаимосвязи между температурой T , парциальным давлением кислорода P_{O_2} и составом феррита γ в однофазной области может быть осуществлено методом э. д. с. с твердым электролитом. Для этого используется ячейка типа:

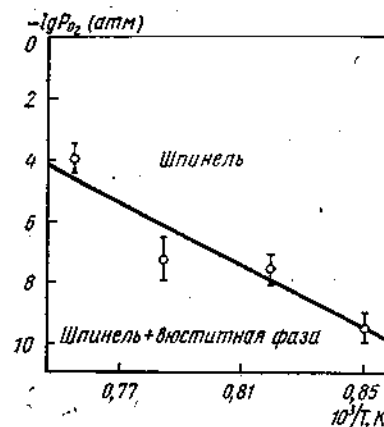
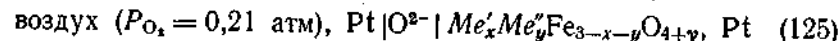


Рис. 71. Диаграмма состояния феррита $Ni_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4$, построенная с использованием метода электропроводности

с разделением над электродами газовым пространством. Основная особенность ячеек этого типа — малый внутренний свободный объем, что позволяет свести к минимуму изменения величины γ , происходящие при диссоциации феррита в процессе измерений¹. Отметим также, что ячейки типа (125) могут быть использованы и для определения положения фазовых границ на диаграмме состояния $\lg P_{O_2} = f(1/T)$: переход из однофазной в двухфазную область должен в принципе сопровождаться изменением наклона зависимости $E = f(T)$.

Для исследования зависимости P , T , γ в однофазной области широко используется также метод гетерогенных равновесий. Он основан на измерении равновесного давления газа над конденсированной фазой. При этом газовая фаза может состоять исключительно из паров летучего компонента или являться равновесной смесью с фиксированной активностью наиболее летучего компонента.

Существует несколько разновидностей метода гетерогенных равновесий, в том числе статический, динамический, циркуляционный, эффузионный метод и др. Наибольшее распространение для исследования зависимостей P , T , γ в однофазной области получили статический и динамический методы.

Простейшим вариантом статического метода является манометрическое измерение давления кислорода в газовой фазе над образцом фиксированного по кислороду состава.

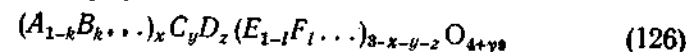
Наиболее распространенный вариант динамического метода предусматривает нагрев исследуемого вещества в потоке газа с определенным парциальным давлением кислорода в течение времени, необходимого для достижения равновесия. Опыт завершается

¹ Метод э. д. с. позволяет в принципе регулируемо изменять величину γ , используя методику кулонометрического титрования.

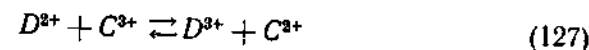
резкой закалкой образцов с последующим проведением фазового и химического анализов.

Рассмотрим методы оценки состава конденсированной фазы на основании данных химического анализа.

При растворении шпинели, состав которой в общем случае можно выразить формулой

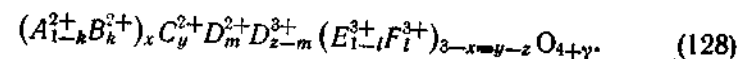


где A и B — ионы с постоянной валентностью, равной 2; E и F — ионы с постоянной валентностью, равной 3; C и D — ионы с переменной валентностью (2 и 3), в водно-кислотной смеси происходит обмен

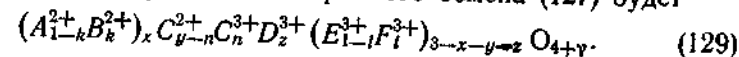


если окислительно-восстановительные потенциалы $D^{2+} \rightleftharpoons D^{3+} + e'$ и $C^{2+} \rightleftharpoons C^{3+} + e'$ в растворе заметно отличаются друг от друга).

Когда ионная концентрация D^{2+} превышает концентрацию C^{2+} , в растворе обнаруживают (помимо ионов с постоянной валентностью) только D^{2+} , D^{3+} и C^{2+} , а состав шпинели можно выразить формулой



Если ионная концентрация D^{2+} ниже концентрации C^{2+} в растворе находятся ионы D^{2+} , C^{2+} , C^{3+} , A^{2+} , B^{2+} , E^{3+} , F^{3+} и состав шпинели после завершения электронного обмена (127) будет



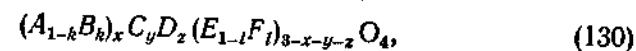
Рассмотрим оба случая, учитывая, что величина γ может принимать как положительные, так и отрицательные значения.

1. Состав, соответствующий формуле (128):

а) $\gamma > 0$. Положим, что по данным химического анализа в 1 г растворенной шпинели содержится p г-ионов D^{2+} . В таком случае число г-ионов D^{2+} , приходящихся на 1 г-моль твердой фазы, равно

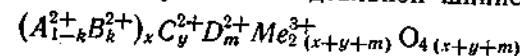
$$m = p(M + 16\gamma),$$

где M — молекулярный вес стехиометрической по кислороду шпинели

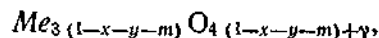


который легко рассчитать, зная катионный состав.

Дефектную шпинель (128) можно представить как твердый раствор или механическую смесь идеальной шпинели



и полупрозрачного окисла



где Me — любой из трехвалентных ионов (D , E или F).

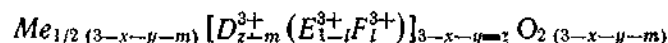
Очевидно, что

$$\frac{3(1-x-y-m)}{4(1-x-y-m)+\gamma} = \frac{2}{3},$$

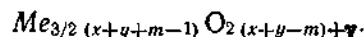
откуда путем несложных преобразований получаем

$$\gamma = \frac{1}{2} \frac{1-x-y-pM}{1+8p}; \quad (131)$$

б) $\gamma < 0$. Дефектную шпинель (128) можно представить как твердый раствор идеальной шпинели



и закиси



Поскольку в закиси отношение $Me/O = 1/1$, то

$$\frac{3}{2}(x+y+m-1) = 2(x+y-m-1) + \gamma,$$

$$\text{откуда } \gamma = \frac{1}{2} \frac{1-x-y-pM}{1+8p}. \quad (132)$$

2. Состав, соответствующий формуле (129). Пусть в 1 г растворенной шпинели содержится r г-ионов C^{3+} , тогда число г-ионов C^{3+} , приходящихся на 1 г-моль твердой фазы, равно $n = r(M + 16\gamma)$, где M — молекулярный вес стехиометрической по кислороду шпинели (130).

Нетрудно показать, что при любых значениях γ справедливо соотношение

$$\gamma = \frac{1}{2} \frac{1-x-y+rM}{1+8r}. \quad (133)$$

Таким образом, для оценки дефектности шпинели γ достаточно знать состав окисной смеси, использованной при синтезе шпинели, т. е. значения k , e , x , y , z в формуле (126), а также содержание ионов D^{2+} или C^{3+} в 1 г растворенной твердой фазы. Число дефектов, приходящихся на одну молекулу шпинели (126) (катионные вакансии или внедренные катионы), определяется отношением $3\gamma/(4 + \gamma)$.

Допустим, что конденсированная фаза, состоящая из ионов железа и кислорода, имеющая структуру шпинели, содержит 22,2% (по массе) Fe^{2+} . По формуле

$$\gamma = \frac{1}{2} \frac{1-pM}{1+8p},$$

до которой упрощается уравнение (132) в применении к двухкомпонентным системам, находим $\gamma = 0,0386$. Состав магнетита можно выразить формулой $Fe_{0,9140}^{2+}Fe_{0,0860}^{3+}V_{0,0287}O_4$, где V — катионная вакансия.

Рассмотрим другой пример. Положим, что смесь окислов, содержащая 52,7% (мол.) Fe_2O_3 , 30,5% (мол.) MnO_2 и 16,8% (мол.) ZnO спекается до образования однофазной шпинели, при этом в 1 г продукта содержится 0,1 мг-иона Fe^{2+} . Расчеты по формуле (132) позволяют приписать продукту следующий состав: $Zn_{0,330}Mn_{0,599}Fe_{2,071}O_{4,028}$ или $Zn_{0,3277}^{2+}Mn_{0,5948}^{2+}Fe_{0,0749}^{2+}Fe_{2,0417}^{3+}V_{0,0209}O_4$.

8. АКТИВНЫЕ СОСТОЯНИЯ ФЕРРИТООБРАЗУЮЩИХ ОКИСЛОВ И ФЕРРИТОВ

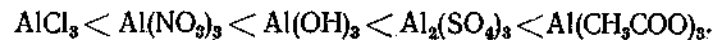
Порошки окислов, полученные термическим разложением солей или гидроокисей, характеризуются высокой концентрацией неравновесных дефектов, существенно влияющих на их реакционную способность. Например, окись магния, полученная разложением карбоната, спекается настолько интенсивно, что при горячем прессовании ($600^\circ C$) ее пористость практически падает до нуля. В то же время кристаллическая окись магния, не имеющая указанных выше дефектов, начинает спекаться лишь при $1400^\circ C$.

Состояние твердых тел, характеризующееся наличием неравновесных дефектов, принято называть активным в отличие от нормального состояния, дефектность которого обусловлена равновесной разупорядоченностью решетки. При этом мерой активности является избыточная свободная энергия одного моля вещества в данном состоянии по сравнению с нормальным. Эта энергия равна сродству процесса: активное вещество \rightarrow термодинамически стабильное вещество и может быть рассчитана по уравнению

$$\Delta G_r^* = -nRT \ln \frac{P_1}{P},$$

где P — равновесное давление над твердыми фазами, находящимися в нормальном состоянии; P_1 — так называемое «промежуточное значение» равновесного давления, которое превратилось бы в равновесное, если бы с данного момента времени дефектность твердого тела не изменялась во времени. Иными словами, P_1 — давление, равновесное данному активному состоянию решетки. При оценке активности окислов и ферритов, имеющих относительно высокую летучесть одного из компонентов — кислорода, рассматривают избыточную парциальную свободную энергию кислорода ($\Delta G_{O_2}^*$). Помимо повышенной способности к спеканию и твердофазным реакциям, вещества, находящиеся в активном состоянии, по сравнению с обычными имеют более высокую каталитическую способность, скорость растворения, изменяют положение равновесия и тем самым энергию активации реакций, в которых они участвуют.

Совершенно очевидно, что активное состояние является неустойчивым и в условиях, когда структурные элементы решетки достаточно подвижны, например, при нагревании концентрация неравновесных дефектов понижается (процесс старения или отжига). Активность твердых тел, выражаемая величиной ΔG^* , тесно связана с их химической и термической предисторией. Например, интенсивность спекания окиси алюминия, полученной термическим разложением солей, увеличивается в следующем ряду исходных соединений:



Влияние термической предистории может быть описано теорией пересыщения, согласно которой активность и обусловленные ею физико-химические свойства твердых тел зависят от того, насколько была далека система от состояния равновесия в момент получения твердых тел, т. е. как велика степень пересыщения системы. Таким образом, роль химической и термической предистории в процессе формирования активного состояния нередко оказывается решающей.

На основании общих кинетических закономерностей можно предсказать особенности активного состояния в зависимости от условий его формирования, в частности, от следующих факторов:

1. Температуры формирования кристаллической решетки вещества. При анализе будем рассматривать области низких и высоких температур, полагая, что при низких температурах ($< 600^\circ\text{C}$) доминирующим процессом является образование зародышей новой фазы, а при высоких — их рост. Другими словами, при низких температурах существует тенденция к образованию большого числа мелких, а при высоких — относительно небольшого числа крупных частиц новой фазы.

2. Скорости удаления газообразных продуктов разложения из зоны реакции. Очевидно, что низкая скорость удаления газообразных продуктов из зоны реакции способствует последовательному росту зародышей новой фазы, а высокая скорость — параллельному. При последовательном росте гипотетически каждый последующий зародыш образуется после завершения формирования предыдущего, а кристаллическая масса представляет собой отдельные, практически не связанные между собой частицы. Напротив, при параллельном росте одновременно образующиеся зародыши активно срастаются, формируя единую кристаллическую структуру, пересеченную дислокационными дефектами — так называемыми двойниковыми дефектами упаковки.

3. Скорости кислородного обмена между конденсированной и газовой фазами. Скорость кислородного обмена не следует рассматривать в качестве независимой переменной, поскольку она в основном определяется температурой процесса. В области низких температур ($< 600^\circ\text{C}$) кислородным обменом можно практически пренебречь. С ростом температуры ($> 600^\circ\text{C}$) скорость окисли-

тельно-восстановительных реакций резко возрастает. При низких температурах указанные особенности создают предпосылки для получения материалов, характеризующихся неоднородностями химического состава (по содержанию кислорода). Более того, помимо наблюдаемых микрон неоднородностей, могут встречаться и макрон неоднородности в виде выделившихся дополнительных фаз. Наличие в объеме материала областей, различающихся по составу, приводит к возникновению в кристалле микронапряжений. В то же время, повышение концентрации точечных дефектов служит источником возникновения дислокационных дефектов типа деформационных дефектов упаковки (дополнительные внедренные или недостающие, вакантные плоскости в структуре). При температурах выше 600°C высокая скорость кислородного обмена между конденсированной и газовой фазами значительно понижает вероятность образования деформационных дефектов упаковки и возможность появления микронапряжений.

Различные сочетания температуры формирования феррита и скорости удаления газообразных продуктов разложения позволяют получить материал с различными свойствами.

Рассмотрим в качестве основных кинетических параметров формирования материала невысокую температуру и низкую скорость удаления газообразных продуктов разложения. Исходя из кинетических параметров синтеза, можно предположить, что эти условия обеспечат получение ферритовых порошков, состоящих из хорошо ограниченных мелких частиц, характеризующихся наличием внутренних микронапряжений и деформацией. Естественно ожидать, что подобные материалы будут обладать в первую очередь повышенными адсорбционными и каталитическими свойствами (последние, как правило, тесно связаны с флуктуациями химического состава — каталитическим центром, или флуктуациями электронной плотности). В частности, этими свойствами характеризуются ферритовые порошки, полученные медленным разложением оксалатов, нитратов и карбонатов.

Низкая скорость удаления газообразного продукта разложения из зоны реакции практически реализуется за счет медленного нагрева солей, подвергаемых разложению, ограничения предельной температуры нагрева, близкой к температуре начала разложения и за счет проведения процесса разложения в токе газообразного продукта реакции, находящегося в уплотненном состоянии.

При невысокой температуре и большой скорости удаления газообразных продуктов реакция разложения приводит к получению окисных и ферритовых порошков, характеризующихся, помимо малых размеров кристаллитов, микронапряжений и деформаций, также двойниковыми дефектами. Совокупность указанных свойств обеспечивает таким материалам высокую активность в твердофазных реакциях. Действительно, для интенсификации твердофазных реакций необходимо увеличение контакта между исход-

ными окислами (высокая дисперсность) и повышенная диффузионная проницаемость кристаллических решеток реагентов (дефектность кристаллической структуры). Такое поведение обнаруживают окисные порошки, полученные быстрым нагревом оксалатов, нитратов или карбонатов до относительно невысоких температур. Отсюда можно сделать важный практический вывод: характер активного состояния окисной фазы можно целенаправленно изменять. Так, при изменении условий разложения одной и той же соли может быть получен удовлетворительный окисный катализатор или окись, характеризующаяся высокой реакционной способностью. Например, приготовление Fe_2O_3 для синтеза ферритов по керамической технологии из основного карбоната железа следует проводить в условиях, обеспечивающих высокую скорость удаления газообразных продуктов разложения из зоны реакции. Последнее можно практически осуществить путем: а) быстрого нагрева солей до температуры, заметно превышающей температуру начала разложения; б) проведения процесса разложения в т.к.е. газа, инертного по отношению к продуктам реакции; в) разложения солей небольшими порциями; г) проведения процесса в условиях кипящего слоя.

Отметим, что, несмотря на высокую дефектность кристаллической структуры, ферритовые порошки, полученные в указанных условиях, обычно плохо спекаются. Это может быть связано с высокой плотностью дислокационной сетки, созданной двойниковыми дефектами. Последние, играя роль источников и стоков точечных дефектов, достаточно быстро аннигилируют именно благодаря своему близкому взаимному расположению.

При высокой температуре и малой скорости удаления газообразных продуктов разложения ферритовые порошки обычно характеризуются относительно большим размером кристаллитов¹ и практически полным отсутствием микронапряжений, деформационных и двойниковых дефектов упаковки. Как следствие, эти материалы не проявляют повышенной активности в каталитических, адсорбционных или твердофазных процессах.

В то же время высокая температура и большая скорость удаления газообразных продуктов разложения из зоны реакции обеспечивают получение окисных и ферритовых порошков, состоящих из относительно больших частиц и характеризующихся в основном одним типом дефектов — двойниковыми дефектами упаковки². Эти порошки проявляют максимальную активность в процессах спекания. Примером могут служить окисные и ферритовые порошки, имеющие сульфатную или шенитную предисторию. По-

¹ При высокой температуре процесс роста зародышей новой фазы доминирует над процессом их образования.

² При очень малых временах разложения окисные и ферритовые порошки также характеризуются внутренними микронапряжениями и деформациями из-за незавершенности окислительно-восстановительных процессов (кислородного обмена).

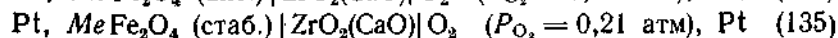
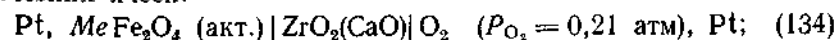
ведение указанных материалов объясняют относительной удаленностью двойниковых дефектов — основных источников и стоков вакансий. Это обеспечивает сохранение двойниковых дефектов до относительно высоких температур, при которых и происходит процесс спекания.

Описанные выше условия формирования новых фаз позволяют сознательно корректировать процесс синтеза окисных и ферритовых порошков с требуемым типом активности. В подавляющем большинстве случаев необходимый тип активности порошков связан с высокой способностью к спеканию, обеспечивающей получение высокоплотных ферритовых изделий. Поэтому даже в тех случаях, когда исходным сырьем является солевая смесь или солевой твердый раствор, разлагающиеся при умеренных температурах нагрева, необходимо с учетом физико-химических особенностей системы обеспечить максимальное повышение температуры диссоциации с помощью высокой скорости и температуры нагрева и максимально возможной скорости удаления газообразных продуктов разложения из зоны реакции.

Рассмотрим методы оценки активности. При оценке активного состояния иногда используют не избыточную свободную энергию, а избыточную энтальпию твердого тела, представляющую разность теплот растворения активной и стабильной форм. При этом часто полагают, что $\Delta G_f^* = \Delta H_f^*$, т. е. $\Delta S_f^* = 0$. В действительности величина ΔS_f^* не равна нулю, так как нулевая энтропия активной формы $\Delta S_0^* \neq 0$. Поскольку активное состояние является промежуточным между идеально кристаллическим и совершенно аморфным (расплав), то величина ΔS_0^* должна лежать между нулем и энтропией плавления. Расчет ΔG_f^* из термических данных следует производить по формуле

$$\Delta G_f^* = \Delta H_{298}^* - T \Delta S_{298}^* - \beta (T - 298)^2,$$

где $\beta = (C_p^* - C_p)/T$; C_p^* и C_p — теплоемкости активной и стабильной форм соответственно. Определение избыточной энтальпии следует отнести к интегральным методам оценки активного состояния. Для количественной характеристики активности окисных и ферритовых порошков используют также дифференциальные методы, основанные на определении термодинамического поведения одного из компонентов системы. Так, величину избыточной парциальной свободной энергии кислорода $\Delta G_{\text{O}_2}^*$ можно оценить экспериментально на основании измерений э. д. с. гальванических ячеек:



с разделенным электродным пространством. Очевидно, что

$$\Delta G_{\text{O}_2}^* = 4F(E_2 - E_1),$$

где E_1 и E_2 — э. д. с. гальванических ячеек (134) и (135) соответственно.

Помимо прямых, термодинамических характеристик активного состояния применяют большое число косвенных методов, включая адсорбционные, каталитические и электрические.

Среди адсорбционных методов необходимо отметить.

1. Метод определения количества адсорбированного красителя из раствора определенной навеской исследованного образца, основанный на измерении величины светопропускания раствора после адсорбции красителя образцом по сравнению с исходным раствором. Для регистрации используются фотоэлектрические колориметры (ФЭК).

2. Метод низкотемпературной адсорбции азота БЭТ. Метод БЭТ широко применяется для определения величины удельной поверхности оксидов и ферритов, хотя у активных порошков не выполняется одно из основных условий использования метода — постоянство теплоты адсорбции. В некоторых точках активной поверхности возможна полимолекулярная адсорбция и получаемое значение S далеко от величин реальной поверхности. Поэтому в случае активных оксидных и ферритовых порошков целесообразней говорить об удельной емкости адсорбционного слоя.

Каталитические методы основаны на использовании исследуемых окисных или ферритовых порошков в качестве катализаторов модельных реакций, протекающих: а) в газовой фазе (реакции окисления CO до CO_2 , реакция диссоциации N_2O , многочисленные реакции дегидрирования и дегидратации органических спиртов); для количественной регистрации продуктов широко применяется метод газовой хроматографии; в) в жидкостях (реакция разложения H_2O_2); в) в твердых фазах (реакции термического распада MnO_2 , KClO_3).

Электрические методы позволяют проводить измерения как при пониженных (замороженные состояния), так и при высоких (процессы отжига) температурах. Особый интерес представляют измерения удельной проводимости и коэффициента т. э. д. с. при повышенных температурах, что позволяет проводить непосредственную оценку поведения окисных и ферритовых порошков, находящихся в активном состоянии.

Однако измерения указанных свойств окисных и ферритовых порошков, определяемых теми или иными дефектами, не дают всесторонней информации об активном состоянии. Материалы с доминирующим типом дефектов, ответственные за те или иные проявления активности, можно формировать лишь в определенных условиях. Получить же окисные или ферритовые порошки с высокой концентрацией всех дефектов невозможно. Другими словами, нельзя получить порошкообразный материал, активный во всех отношениях. Обнаружив, например, наличие высокой каталитической активности у какого-либо материала, не следует ожидать у него и высокой способности к спеканию.

Для оценки активного состояния рекомендуется измерять такие свойства, которые могут дать информацию о поведении ма-

териала во вполне определенном процессе. Например, для оценки реакционной способности окислов в реакциях образования сложных ферритовых композиций целесообразно использовать методику определения выхода шпинели в модельной реакции $\text{MeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MeFe}_2\text{O}_4$ при фиксированных параметрах процесса. Для оценки же способности к спеканию ферритового порошка, получаемого керамическим методом или с использованием методов химической гомогенизации, необходимы dilatометрические измерения (определение относительной усадки порошкообразной прессовки при повышенных температурах).

В заключение отметим, что в последнее время для анализа активного состояния ферритовых порошков начали применять метод гармонического анализа формы рентгеновской линии. Идея метода заключается в том, что математический анализ профиля рентгеновских линий структуры шпинели позволяет одновременно определять основные параметры субструктуры — размер областей когерентного рассеяния, среднеквадратичные микронскажения и вероятность образования деформационных и двойниковых дефектов упаковки.

9. ДИФфуЗИЯ И ЯВЛЕНИЯ МАССОПЕРЕНОСА В ФЕРРИТАХ И ФЕРРИТООБРАЗУЮЩИХ ОКИСЛАХ

Ранее при описании большинства явлений предполагалось, что каждый атом (ион) находится в определенном положении в кристаллической решетке (в одном из ее узлов или в междоузлии). Вместе с тем в твердом теле особенно при высоких температурах протекает процесс диффузии, приводящий к уменьшению свободной энергии системы. Диффузия обусловлена наличием в структуре дефектов или несовершенств. При этом точечные дефекты ответственны за диффузию атомов в объеме, а протяженные дефекты, дислокации, поверхности и границы зерен делают возможным существование поверхностной и граничной диффузии. При изучении диффузии могут быть использованы два подхода: 1) феноменологический, не затрагивающий атомную природу диффузионных процессов и рассматривающий диффундирующее вещество как непрерывную среду; 2) атомистический, непосредственно включающий в рассмотрение движение атомов и позволяющий установить, каким образом и как далеко атом может переместиться от некоторого начального положения в результате большого числа прыжков.

В основу феноменологической теории диффузии положены законы Фика. Первый закон Фика показывает, что поток вещества I через единичное сечение в единицу времени пропорционален градиенту концентрации

$$I = -D \frac{\partial C}{\partial x}. \quad (136)$$

Константа пропорциональности D называется диффузионной подвижностью, или коэффициентом диффузии. Знак минус в этом уравнении показывает, что поток направлен в область кристалла с пониженной концентрацией вещества.

Процесс диффузии в твердом теле не является стационарным (за исключением отдельных случаев), т. е. концентрация диффундирующего вещества является также и временной функцией. Поэтому большее значение имеет второй закон Фика, учитывающий скорость изменения концентрации диффундирующего вещества в данной точке:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right). \quad (137)$$

Если не принимать во внимание изменение объема и деформацию кристаллической решетки при диффузии, то коэффициент диффузии D не зависит от концентрации и уравнение (137) примет вид

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (138)$$

Уравнение (138) решается в явном виде для различных граничных условий, которые могут быть достаточно близки к экспериментальным. Например, при однородной диффузии вещества, концентрация которого на поверхности плоской полубесконечной пластины остается постоянной, решением уравнения (138) является соотношение

$$\frac{C_0 - C}{C_0 - C_n} = \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D\tau}} \right),$$

где C_0 — концентрация вещества на поверхности; C — концентрация вещества на расстоянии x через время τ ; C_n — начальная концентрация в твердом теле; $\operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D\tau}} \right)$ — функция нормального распределения Гаусса.

Если концентрация вещества на поверхности — это переменная величина, решением уравнения (138) является соотношение

$$C = \frac{C_0}{2\sqrt{\pi D\tau}} \exp \left(-\frac{x^2}{4D\tau} \right),$$

где C_0 — начальная концентрация вещества на поверхности.

Феноменологическая теория рассматривает два основных фактора, влияющих на величину коэффициента диффузии — температуру и концентрацию. Очевидно, что для перемещения атомов из одного равновесного положения в кристаллической решетке в другое требуется некоторая энергия активации, необходимая для разрушения связей и деформации решетки. Известно, что число атомов, обладающих требуемой величиной энергии, под-

чиняется экспоненциальному закону. Следовательно, зависимость коэффициента диффузии от температуры аналогична

$$D = D_0 \exp \left(-\frac{E}{RT} \right), \quad (139)$$

где E — энергия активации диффузии; R — газовая постоянная; D_0 — константа.

Рассмотрение диффузионных задач значительно усложняется при высоких концентрациях диффундирующего вещества, когда нельзя пренебрегать зависимостью D от концентрации.

Таким образом, эксперименты по изучению диффузии должны быть поставлены так, чтобы можно было рассчитать коэффициент диффузии на основе сравнения экспериментально определенного хода зависимости концентрации от x с соответствующим решением уравнения Фика для конкретно выбранных граничных условий. В дальнейшем построение диффузионной модели должно состоять в определении соответствующих коэффициентов диффузии атомов или ионов на основании конкретных механизмов переноса, рассматриваемых атомистической теорией.

В зависимости от типа элементарного акта перехода атома из одного положения равновесия в другое различают несколько механизмов диффузии, среди которых основными являются:

1) вакансионный механизм; 2) механизм прямого перемещения атомов по междоузлиям; 3) эстафетный механизм; 4) релаксационный механизм; 5) краудинный механизм; 6) механизм диффузии по дислокациям; 7) механизм диффузии по границам зерен; 8) механизм диффузии по внешней поверхности.

Диффузия по вакансиям происходит, когда атом покидает регулярный узел решетки и переходит в соседний вакантный узел. В этом случае можно также говорить о противоположно направленной диффузии вакансий.

Определенный интерес представляет релаксационный механизм диффузии, являющийся разновидностью вакансионного механизма. Предполагается, что смещение атомов, окружающих вакансию, происходит на достаточно больших расстояниях, вызывая тем самым нарушение регулярной структуры решетки в этой так называемой релаксированной области. Последняя может рассматриваться как область локального плавления, в которой диффузия атомов осуществляется в результате нерегулярных смещений, аналогичных по своей природе диффузии в жидкости.

Механизм прямого перемещения атомов по междоузлиям наблюдается в тех случаях, когда диффундирующий атом имеет достаточно малые размеры и не создает сильных деформационных нарушений в решетке при движении. В противном случае более вероятна диффузия по эстафетному механизму, когда межузельный атом вытесняет один из ближайших соседних атомов в свободное междоузлие, занимая тем самым его место.

К разновидностям механизмов диффузии по междоузлиям относится краудинный механизм, особенность которого состоит в появлении избыточного атома в цепочке из нескольких атомов. Это приводит к смещению всех атомов, составляющих данную цепочку, от равновесных положений и перемещению избыточного атома.

Механизмы диффузии по дислокациям, границам зерен и внешней поверхности связаны с областями кристалла, имеющими сильные нарушения структуры решетки. Очевидно, что протекание диффузионных процессов в таких областях существенно облегчено. Вместе с тем конкретные механизмы атомных переходов зависят от типа атомных конфигураций, реализующихся вблизи линейных или поверхностных дефектов. Поскольку концентрация последних зависит от температуры гораздо слабее, чем концентрация точечных дефектов, коэффициент диффузии также в меньшей степени изменяется с температурой. Энергия активации диффузии по поверхности, границам зерен или дислокациям в несколько раз меньше, чем в случае объемной диффузии.

Рассмотрим в качестве примера диффузию по вакансионному механизму в феррите с дефицитом кислорода. Предполагая хаотическое движение атомов (в любом направлении и независимо от предшествующего перескока), легко получить следующее соотношение:

$$D = \frac{1}{6} \frac{n}{\tau} S^2, \quad (140)$$

где n/τ — число перескоков в единицу времени; S — длина элементарного перескока.

Отношение n/τ определяется вероятностью нахождения вакансий в соседнем узле (т. е. пропорционально концентрации вакансий N_V), частотой перескока атомов на соседнюю вакансию ω и числом положений, в которые возможен перескок, z .

Следовательно:

$$n/\tau = zN_V\omega. \quad (141)$$

Величина смещения при перескоке определяется типом кристаллической решетки и может быть выражена через параметр решетки a_0 соотношением

$$S^2 = \alpha a_0^2, \quad (142)$$

где α — геометрический фактор. Частота перескока атомов в соседние вакантные узлы выражается формулой

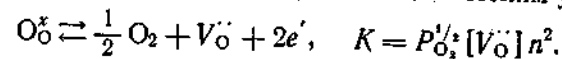
$$\omega = \nu \exp\left(\frac{\Delta S_m}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{RT}\right), \quad (143)$$

где ν — частота колебания атомов в условиях равновесия; ΔS_m , ΔH_m — изменение энтропии и энтальпии при переходе атома из

положения равновесия в активированное состояние. С учетом уравнений (141—143) зависимость (140) может быть записана в виде

$$D = \frac{1}{6} z \alpha a_0^2 \nu N_V \exp\left(\frac{\Delta S_m}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{RT}\right). \quad (144)$$

Процесс образования вакансий в анионной подрешетке феррита можно представить следующим квазихимическим уравнением:



Если вакансий — доминирующий тип атомных дефектов, то

$$[\text{V}_\text{O}^\bullet] = (1/4)^{1/2} K^{1/2} P_{\text{O}_2}^{-1/2}.$$

Соответственно коэффициент диффузии по кислородным вакансиям в феррите определяется уравнением

$$D = \frac{1}{6} z \alpha a_0^2 \nu \left(\frac{1}{4}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta H_V/3 + \Delta H_m}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_V/3 + \Delta S_m}{R}\right). \quad (145)$$

Отметим, что сумма $(\Delta H_V/3) + \Delta H_m$ представляет собой энергию активации диффузии [см. уравнение (139)], а константу

$$D_0 = \frac{1}{6} z \alpha a_0^2 \nu \left(\frac{1}{4}\right)^{1/2} \exp\left(\frac{\Delta S_V/3 + S_m}{R}\right)$$

в уравнении (145) называют частотным фактором.

Рассмотренный случай отвечает собственной диффузии. Если концентрация вакансий определяется присутствием примеси, т. е.

$$[\text{V}_\text{O}^\bullet] = [M_\text{Me}^\bullet],$$

то диффузия называется примесной и коэффициент диффузии описывается уравнением

$$D = \frac{1}{6} z \alpha a_0^2 \nu [M_\text{Me}^\bullet] \exp\left(\frac{\Delta S_m}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{RT}\right). \quad (146)$$

Переход от собственной к примесной диффузии возможен при понижении температуры, когда концентрация собственных атомных дефектов существенно уменьшается. Особенностью такого перехода является уменьшение энергии активации (в данном случае на величину $\Delta H_V/3$).

В основу проведенного выше расчета положено предположение о независимости последующих перескоков атомов от предыдущих, т. е. о хаотичности диффузии. Вместе с тем в результате экспериментов установлено, что такое предположение не всегда справедливо. Значительно чаще перескоки атомов в твердом теле определенным образом скоррелированы. Например, при диффузии по вакансионному механизму у атома, совершившего переход в вакантный узел, вероятность обратного перехода выше, чем для

любого другого, выбранного произвольно. Это обстоятельство учитывается введением так называемого фактора корреляции f

$$D_{\text{коррелированной диффузии}} = f D_{\text{хаотической диффузии}}$$

Из строгого рассмотрения корреляционных эффектов следует, что фактор корреляции является постоянной величиной для данного типа решетки и зависит лишь от механизма диффузии. Ниже приведены значения f для четырех типов решеток при вакансионном механизме диффузии.

| | |
|----------------------------------|------|
| Простая кубическая | 0.65 |
| Объемноцентрированная кубическая | 0.73 |
| Гранецентрированная кубическая | 0.78 |
| Гексагональная | 0.78 |

Отметим, что для диффузии по эстафетному механизму $f < 1$, а для диффузии по междоузлиям $f = 1$.

Для определения коэффициентов самодиффузии и диффузии примесных ионов широко применяют изотопный метод. На внешнюю поверхность образца электрохимически или испарением в вакууме наносят тонкий слой соответствующего радиоактивного изотопа и определяют начальную интенсивность излучения. В дальнейшем исследуемый образец подвергают диффузионному отжигу в течение определенного времени при фиксированной температуре. Затем, последовательно снимая тончайшие слои с поверхности образца и измеряя интенсивность излучения, определяют количество вещества, продиффундировавшего внутрь образца. Из данных о концентрации изотопа как функций расстояния от поверхности образца рассчитывают коэффициент диффузии, используя одно из решений уравнения Фика, удовлетворяющее данным граничным условиям. Основными источниками ошибок при использовании изотопного метода могут быть:

1) изменение активности изотопа со временем (при малой величине периода полураспада). Поэтому необходимо измерить уменьшение активности во времени для чистого изотопа и ввести соответствующую поправку;

2) протекание процессов рекристаллизации или роста зерен в поликристаллических образцах. Для диффузионных измерений могут быть использованы только поликристаллические образцы с высокой плотностью и хорошо сформированной кристаллической структурой. Одновременно нежелательно слишком повышать температуру и продолжительность диффузионного отжига;

3) возрастание потерь нанесенного на поверхность радиоактивного изотопа из-за механических воздействий или испарения при высоких температурах. Последнего можно избежать, используя достаточно простой прием (метод сэндвича): к поверхности образца с нанесенным на нее радиоактивным изотопом прикладывают другой образец из того же вещества с идентичными геометрическими размерами, при этом обе половинки образца после диффузионного отжига должны иметь одинаковый состав.

ТАБЛИЦА 35

Коэффициенты самодиффузии ионов в некоторых ферритах

| Феррит | Диффундирующий ион | Коэффициент самодиффузии, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ | T°, C |
|--|--------------------|---|---------------------|
| Fe_3O_4 | Fe | $5,2 \exp(-55\,000/RT)$ | 799—987 |
| | Fe | $2 \cdot 10^{-6}$ | 1440 |
| CaFe_2O_4 | Ca | $30 \exp(-86\,000/RT)$ | 900—1200 |
| | Fe | $3,2 \exp(-72\,000/RT)$ | 900—1200 |
| $\text{Co}_{1,21}\text{Fe}_{1,79}\text{O}_4$ | Co | $4 \cdot 10^{-11}$ | 1080 |
| | Fe | $3,5 \cdot 10^{-12}$ | 1080 |
| CoFe_2O_4 | Co | $4,4 \cdot 10^{-11}$ | 1180 |
| | Fe | $2,1 \cdot 10^{-12}$ | 1180 |
| $\text{Co}_{0,66}\text{Fe}_{2,34}\text{O}_4$ | Co | $3,6 \cdot 10^{-9}$ | 1180 |
| | Fe | $2,5 \cdot 10^{-9}$ | 1180 |
| MgFe_2O_4 | Fe | $4,8 \cdot 10^{-11}$ | 1365 |
| | Fe | $1,7 \cdot 10^{-9}$ | 1365 |
| $\text{Mg}_{0,71}\text{Fe}_{2,29}\text{O}_4$ | Mn | $2,5 \cdot 10^{-6}$ | 1440 |
| | Mn | $6 \cdot 10^{-6}$ | 1440 |
| Mn_2FeO_4 | Mn | $6 \cdot 10^{-6}$ | 1440 |
| | Zn | $8,8 \cdot 10^2 \exp(-86\,000/RT)$ | 900—1350 |
| ZnFe_2O_4 | Fe | $8,5 \cdot 10^2 \exp(-82\,000/RT)$ | 900—1350 |
| | Fe | $8,5 \cdot 10^2 \exp(-82\,000/RT)$ | 900—1350 |

Описанные методы удобны для определения коэффициентов диффузии порядка $10^{-10} - 10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, что наиболее характерно для ферритов и ферритообразующих окислов (табл. 35). Вместе с тем существуют приемы, позволяющие изотопным методом определять коэффициенты диффузии порядка $10^{-18} - 10^{-20} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. В применении к многокомпонентным ферритовым материалам изотопный метод является в настоящее время единственным прямым методом определения коэффициентов диффузии. Однако возможно также использование косвенных методов, основанных на измерении изменений формы поверхности соприкосновения двух твердых тел при прокаливании, например, двух сфер, сферы и плоской поверхности и т. д. (см. раздел 11, модель припекания двух сфер). Отметим, что увеличение поверхности соприкосновения можно определять не только визуально, но и по изменению сопротивления двух идентичных электродов, соприкасающихся, например, своими полусферическими концами. Это позволяет проводить измерения непосредственно в процессе отжига, тем самым значительно сокращая время проведения эксперимента в целом.

В ряде случаев коэффициенты диффузии, рассчитанные из опытов по спеканию, оказываются на несколько порядков выше коэффициентов самодиффузии как анионов, так и катионов, определенных изотопным методом. Подобное явление наблюдалось в гематите, окислах магния и цинка. Одно из возможных объяснений этого явления состоит в том, что в ионных кристаллах напряжения, действующее в шейке (область припекания кристаллитов), приводят к различию концентрации анионных и катионных

вакансий. Благодаря этому создается локальная нестехиометрия, превышающая равновесную. А так как коэффициент диффузии зависит от концентрации дефектов [см., например, уравнение (144)], локальное увеличение нестехиометрии приводит к росту величины D .

Ниже приведены значения коэффициентов диффузии в гематите при 900°C, см²/с:

| | |
|---|-------------------------|
| Fe ³⁺ (в поликристаллах) | 3,5 · 10 ⁻¹⁶ |
| O ²⁻ (в поликристаллах) | 10 ⁻¹⁸ |
| Из опытов по спеканию | 2 · 10 ⁻¹⁰ |

Несомненный интерес представляет метод определения коэффициентов диффузии ионов кислорода по изменению электропроводности образцов в окислительно-восстановительных процессах. Исследуемый образец, изготовленный, например, в виде цилиндра, выдерживается длительное время в атмосфере газа с фиксированной величиной парциального давления кислорода. Равновесие между газовой фазой и образцом считается достигнутым, если в течение длительного времени электропроводность последнего не изменяется. В дальнейшем проводят быструю смену газовой атмосферы (увеличивая или уменьшая в ней величину P_{O_2}) и регистрируют изменение электропроводности вплоть до достижения постоянного значения. Экспериментальные данные представляют в виде нормированной кривой $\alpha = f(\tau)$, где

$$\alpha = \frac{\sigma_\tau - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0};$$

здесь σ_0 — значение электропроводности в начале процесса окисления или восстановления ($\tau = 0$); σ_τ — то же, в некоторый промежуточный момент времени τ ; σ_∞ — конечное значение электропроводности.

Используя соответствующее решение уравнения Фика для данных граничных условий

$$\alpha = 0,69 \exp\left(-\frac{D\tau}{0,179r_0^2}\right),$$

где r_0 — радиус цилиндрического образца, легко рассчитать значения D . Одним из главных условий применения метода является предположение о том, что наблюдаемое увеличение или уменьшение электропроводности строго пропорционально изменению количества кислорода в образце.

Легко заметить, что между диффузией и ионной электропроводностью имеется тесная связь. Эйнштейном было установлено соотношение

$$D = \frac{kT}{zq} \mu, \quad (147)$$

в котором zq — заряд иона; μ — подвижность иона (скорость движения в поле единичной напряженности); k — постоянная Больцмана.

Учитывая уравнение для электропроводности

$$\sigma = zq\mu C, \quad (148)$$

легко получить следующее выражение:

$$D = \frac{kT}{Nq^2} \sigma, \quad (149)$$

где N — число ионов одного знака в единице объема.

Уравнение (149) носит название соотношения Нернста—Эйнштейна. Используя это соотношение, можно по известной величине электропроводности рассчитать соответствующий коэффициент диффузии ионов.

Подобный расчет возможен лишь в том случае, если электропроводность исследуемого материала полностью определяется движением ионов одного сорта. В реальных материалах, как правило, электропроводность имеет более сложный характер, так как носителями заряда могут быть не только ионы, но и электроны. Следовательно, справедливо соотношение

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_i,$$

где σ_e — электронная и σ_i — ионная составляющие проводимости.

В ферритах и ферритообразующих окислах о вкладе электронов и ионов в суммарную электропроводность судят по величине чисел переноса, определяемых следующими отношениями:

$$t_e = \sigma_e/\sigma; \quad t_i = \sigma_i/\sigma.$$

Таким образом, для определения коэффициента диффузии по соотношению Нернста—Эйнштейна в ферритах и ферритообразующих окислах, обладающих смешанной проводимостью, необходимо знать соответствующие числа переноса.

Количественное определение чисел переноса может быть выполнено с помощью метода Тубандта. В этом методе несколько спрессованных поликристаллических таблеток или цилиндров плотно прижимают друг к другу отшлифованными поверхностями, помещая их между двумя электродами. После пропускания тока в течение определенного времени проводится тщательное взвешивание образцов. Зная количество электричества, прошедшего через образцы, и изменения массы анодной и катодной части, легко рассчитать, используя закон Фарадея, соответствующие числа переноса для катионов (анионов) и электронов.

Числа переноса можно определить также методом э. д. с., основанным на использовании уравнения (110) для э. д. с. гальванического элемента с твердым электролитом (см. раздел 5):

$$E = \frac{kT}{2zq} \int_{P_{O_2}}^{P_{O_2}'} t_i d \ln P_{O_2}. \quad (150)$$

В качестве твердого электролита выступает исследуемое вещество:

$P_{O_2}', Pt | \text{исследуемое вещество (твердый электролит)} | Pt, P_{O_2}''$.

Парциальные давления P_{O_2}' и P_{O_2}'' выбирают таким образом, чтобы различие между ними было невелико. В этом случае величину t_i в пределах интегрирования можно считать постоянной и равной некоторому среднему значению \bar{t}_i . Интегрируя, получаем

$$E = \frac{kT\bar{t}_i}{2zq} \ln \frac{P_{O_2}'}{P_{O_2}''}. \quad (151)$$

Значение \bar{t}_i , вычисленное по уравнению (151) из экспериментально найденного значения E , соответствует некоторому давлению P_{O_2} , лежащему в интервале от P_{O_2}' до P_{O_2}'' . Очевидно, что чем меньше различие между P_{O_2}' и P_{O_2}'' , тем меньше эта неопределенность. Для ферритов и ферритообразующих окислов удовлетворительная точность достигается, когда один из электродов находится на воздухе ($P_{O_2} = 0,21$ атм), а второй омывается током чистого кислорода ($P_{O_2} = 1$ атм).

В заключение следует отметить, что при рассмотрении диффузии не учитывалась возможность существования градиентов температуры и электрических полей, которые существенным образом могут влиять на явления массопереноса.

10. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССОВ ФЕРРИТООБРАЗОВАНИЯ В ОКИСНЫХ СМЕСЯХ И СОЛЕВЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

Для практических целей недостаточно знать, что твердофазная реакция принципиально возможна, если сопутствующее ей изменение свободной энергии системы отрицательно. Очень важно выяснить, как процесс развивается во времени, от каких факторов зависит его скорость и что надо сделать, чтобы завершить реакцию в определенный промежуток времени.

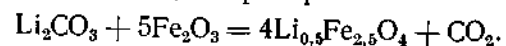
На эти вопросы призвана ответить химическая кинетика, изучающая количественные закономерности развития реакций во времени. Кинетическое исследование включает обычно два этапа: 1) экспериментальное определение степени или скорости превращения в зависимости от условий осуществления реакций и математическое описание найденной зависимости; 2) оценку кинетических параметров реакции и их интерпретацию в связи с природой происходящих процессов.

Особенностью твердофазных реакций является локализация реакционной зоны на поверхности раздела фаз. Общая протяженность и толщина реакционной зоны может быть различной и зависеть как от природы исследуемого процесса, так и от условий его осуществления. Тенденция реагентов к взаимному растворению способствует расширению реакционной зоны, а изменение сте-

пени смешения реагентов изменяет протяженность реакционной зоны на много порядков. Последнее может быть достигнуто, если реакционная смесь получается не только механическим смешением, но и химическими методами гомогенизации, включая соосаждение, кристаллизацию солевых твердых растворов в квазиравновесных условиях и криохимический синтез.

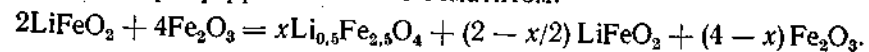
Большинство твердофазных реакций являются сложными в том смысле, что состоят из нескольких элементарных стадий. В зависимости от условий осуществления реакции соотношение между различными элементарными стадиями изменяется. Та из стадий, скорость которой намного ниже скорости всех остальных, называется лимитирующей. Очевидно, что все остальные стадии (быстро протекающие по отношению к лимитирующей) осуществляются в равновесных или квазиравновесных условиях.

При проведении кинетических исследований используют различные методы оценки степени превращения: непрерывные и периодические. Среди непрерывных методов наибольшее распространение получил метод термогравиметрического анализа ТГА, основанный на измерении массы реакционной смеси как функции времени в изотермических и неизотермических условиях (при нагреве с постоянной скоростью изменения температуры). Очевидно, что метод ТГА применим лишь к ограниченному кругу твердофазных реакций, протекание которых сопровождается заметным изменением массы, например

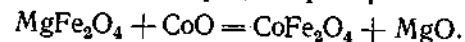


Другие непрерывные методы изучения твердофазных реакций, в том числе дифференциальный термический анализ (ДТА), методы дилатометрии и калориметрии, эманационный и рентгенографический анализ, метод э. д. с. с твердым электролитом и метод электропроводности пока мало используются в кинетических исследованиях.

Среди периодических методов наиболее универсальным является количественный рентгенофазовый анализ, основанный на сопоставлении интегральной интенсивности характерных отражений реакционной смеси и смесей с внутренним эталоном. Используя этот метод, была, например, исследована кинетика взаимодействия ортоферрита лития с гематитом:



Отметим, что метод количественного рентгенофазового анализа может быть использован для изучения кинетики многих твердофазных реакций, в том числе и таких, протекание которых не связано с возникновением новых фаз, например



Более ограниченное применение имеет магнитный анализ, основанный на измерении намагниченности насыщения или точек

Кюри реакционной смеси. Он эффективен лишь тогда, когда магнитное состояние продукта реакции резко отличается от магнитного состояния реагентов.

Использование методов химического анализа ограничено системами, реагенты и продукты которых существенно различаются реакционной способностью, например, растворимостью в кислотах или других жидких средах. Так, степень взаимодействия оксида магния с гематитом можно оценить, используя избирательное растворение несвязанной MgO в растворе NH_4Cl или HCl .

Как указывалось выше, возможны два способа постановки кинетических экспериментов — в изотермических и неизотермических условиях. В первом случае смесь реагентов быстро вносят в печь, предварительно нагретую до температуры изотермической выдержки, но из-за плохой теплопроводности реакционной смеси твердофазный процесс начинается раньше, чем образец во всем объеме достигнет $T_{\text{изот}}$. Введение поправок на неизотермичность делает более корректным использование соответствующих кинетических уравнений.

Неопределенности, связанные с начальной стадией процесса, устраняются при изучении кинетики твердофазного взаимодействия в неизотермических условиях, однако взамен возникают трудности, обусловленные необходимостью интегрирования кинетического уравнения при двух переменных — температуре и времени.

Рассмотрим основные кинетические модели и уравнения изотермической кинетики.

Непосредственным результатом экспериментов в изотермических условиях является получение кинетической кривой $\alpha = f(\tau)$, которую далеко не всегда можно описать простой функцией. Вместе с тем основную часть кинетической кривой часто удается выразить уравнением типа $\alpha = k\tau^n$, где n может изменяться в широких пределах. Разумеется, что в этом случае значение n нельзя отождествлять с порядком реакции, ибо концентрация реагентов в реакционной смеси не является однозначной функцией времени, а изменяется дискретно в объеме системы.

Математическая обработка кинетических данных может выполняться двояким способом: 1) чисто формально, чтобы найти уравнение, наилучшим образом описывающее эксперимент, — параметры такого уравнения не имеют конкретного физического смысла; 2) с использованием кинетических уравнений, основанных на определенных моделях взаимодействия твердых тел, — параметры этих уравнений связаны с природой происходящих процессов.

Начнем с первого подхода и используем формальное уравнение скорости превращения, основанное на применении закона действующих масс

$$-\frac{d(1-\alpha)}{d\tau} = \frac{d\alpha}{d\tau} = k(1-\alpha)^n, \quad (152)$$

где α — степень превращения; k — константа скорости; n — величина, формально аналогичная порядку реакции в газах и жидких системах. Значения n и k могут быть найдены различными методами. Применяя интегральные методы, разделим переменные в уравнении (152) и интегрируем в пределах от 0 до τ ; находим соотношение

$$\frac{1}{1-n} [1 - (1-\alpha)^{1-n}] = k\tau. \quad (153)$$

Подставляя в уравнение (153) экспериментальные значения α и τ , методами подбора находят такое значение n , при котором величина k постоянна.

Можно поступать иначе. Уравнение (153) записывают в виде

$$(1-\alpha)^{1-n} = 1 - (1-n)k\tau, \quad (154)$$

а функцию, стоящую в левой части уравнения, разлагают в биномиальный ряд

$$(1-\alpha)^{1-n} = 1 - (1-n)\alpha - \frac{n}{2}(1-n)\alpha^2 + \dots \quad (155)$$

Из сравнения уравнений (154) и (155) следует

$$\alpha = k\tau - \frac{n}{2}\alpha^2. \quad (156)$$

Так как при малых значениях α разность в правой части уравнения (156) аппроксимируется приближенно первым членом, то $\alpha^2 = k\tau\alpha$, а уравнение (156) можно преобразовать в виде

$$\frac{\tau}{\alpha} = \frac{1}{k} - \frac{n}{2}\tau. \quad (157)$$

Уравнение (157) позволяет быстро, хотя и приближенно, оценить значения n и k .

При использовании дифференциальных методов иногда для оценки k и n берут уравнение (152) в логарифмической форме

$$\ln \frac{d\alpha}{d\tau} = \ln k + n \ln(1-\alpha). \quad (158)$$

Невысокая точность определения скорости превращения $d\alpha/d\tau$ ограничивает возможности дифференциального метода.

Наконец, известный интерес представляет метод оценки k и n , основанный на определении времени полупревращения. Если в уравнении (152) (при $n \neq 1$) полагать $\alpha = 0,5$, то

$$k\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1}-1}{n-1}. \quad (159)$$

Проводя эксперимент с различной начальной массой реакционной смеси m_{O_1} и m_{O_2} , легко показать, что

$$n = 1 + \ln \frac{(\tau_{1/2})_1}{(\tau_{1/2})_2} \left(\ln \frac{m_{O_2}}{m_{O_1}} \right)^{-1}. \quad (160)$$

Совокупность уравнений (159) и (160) дает возможность определить значения n и k .

Ниже анализируются кинетические уравнения, основанные на конкретных физических моделях твердофазного взаимодействия. Эти модели можно разделить на три группы соответственно предположению о природе лимитирующей стадии процесса. В качестве лимитирующей стадии рассматривают: а) объемную диффузию реагентов через слой продукта реакции (взаимную или одностороннюю); б) взаимодействие исходных компонентов в реакционной зоне на границе раздела фаз; в) образование и рост зародышей новой фазы, являющейся продуктом реакции.

Рассмотрим диффузионные модели. Экспериментально было установлено соотношение

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{k_{(161)}}{x}, \quad (161)$$

где x — толщина плоского слоя продукта; τ — время; $k_{(161)}$ — константа, зависящая от свойств реагентов и условий процесса.

Позднее, исходя из предположения о существовании локальных термодинамических равновесий в любой точке реакционной зоны, уравнение (161) было выведено теоретически, причем было показано, что $k_{(161)} = kD$, где D — коэффициент диффузии частиц, лимитирующий процесс. Интегрируя уравнение (161) с учетом граничных условий ($x = 0$ при $\tau = 0$), получаем

$$x^2 = 2kD\tau = k_p\tau, \quad (162)$$

где k_p — константа скорости параболического роста продукта.

Чтобы применить уравнение (161) для описания кинетики процессов в порошкообразных системах, Яндер рассмотрел модель, основанную на следующих предпосылках (рис. 72): 1) порошкообразный компонент А состоит из одинаковых по размеру сферических частиц с начальным радиусом R_0 ; 2) компонент В благодаря высокой поверхностной диффузии быстро образует непрерывный слой продукта реакции на поверхности частиц А; это предположение оправдывается, если соотношение R_A/R_B достаточно велико и компонент В присутствует в избытке по сравнению с компонентом А; 3) твердофазное взаимодействие лимитируется объемной диффузией компонента В через слой про-

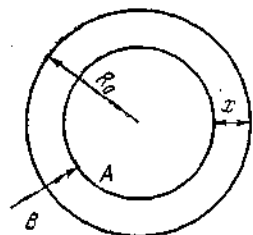


Рис. 72. Схема твердофазной реакции по модели Яндера:

x — толщина слоя продукта; R_0 — начальный радиус зерна покрываемого реагента А.

дукта к компоненту А (односторонняя диффузия); 4) продукт реакции не образует твердых растворов с реагентами; 5) отношение объема продукта к объему прореагировавшего материала близко к единице; 6) коэффициент диффузии транспортируемых частиц не изменяется во времени, а активность реагентов на границе реакционного слоя остается постоянной; 7) толщина слоя продукта изменяется во времени по параболическому закону.

В пределах каждой частицы А непрореагировавший к моменту τ объем выражается уравнением

$$V = \frac{4\pi}{3} (R_0 - x)^3. \quad (163)$$

С другой стороны, если к моменту τ степень превращения равна α , то

$$V = \frac{4\pi}{3} R_0^3 (1 - \alpha). \quad (164)$$

Комбинируя уравнения (163) и (164), находим соотношение

$$x = R_0 \left[1 - \sqrt[3]{1 - \alpha} \right],$$

которое в совокупности с уравнением (162) дает соотношение

$$\left(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha} \right)^2 = \frac{2kD\tau}{R_0^2} = k_p\tau, \quad (165)$$

названное уравнением Яндера.

Применимость последнего может быть проверена графической линеаризацией экспериментальных данных в координатах $(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha})^2$ — τ . Экспериментальная проверка показала, что уравнение Яндера удовлетворительно описывает большинство твердофазных реакций лишь при малых степенях превращения $\alpha \leq 0,2 \div 0,4$. Не исключено, что это связано со значительным уменьшением поверхности, перпендикулярной диффузионному потоку.

Ограниченная применимость уравнения Яндера побудила исследователей к поиску иных диффузионных моделей. При этом кинетические закономерности получали, изменяя те или иные предпосылки, сделанные Яндером. Найденные таким образом математические выражения представлены в табл. 36.

В основу всех рассмотренных в табл. 36 кинетических моделей положено предположение о существовании локальных термодинамических равновесий в любой точке реакционной зоны. Такая ситуация, строго говоря, реализуется для реакций в смесях монокристаллических порошков или поликристаллических образцов, у которых концентрация неравновесных дефектов, обусловленных химической, термической или механической предисторией, пренебрежимо мала. Однако при практическом осуществлении твердо-

Основные кинетические уравнения для диффузионных моделей твердого фазного взаимодействия, полученные в предположении о наличии локальных термодинамических равновесий в любой точке реакционной зоны

| Название, принятое в литературе | Изменение толщины слоя продукта x или объема непрореагировавшего вещества V во времени | Измененные или вновь введенные предположения при выводе уравнения | Уравнение |
|-------------------------------------|--|---|--|
| Уравнение Яндера | $\frac{dx}{d\tau} = \frac{k}{x}$ | — | $(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha})^2 = k_{Я}\tau$ |
| Уравнение анти-Яндера | — | Односторонняя диффузия частиц реагента A через слой продукта к компоненту B | $(\sqrt[3]{1 + \alpha} - 1)^2 = k_{АЯ}\tau$ |
| Уравнение Гинслинга—Броуштейна | $\frac{dx}{d\tau} = \frac{kR_0}{x(R_0 - x)}$ | — | $1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = k_{ГБ}\tau$ |
| Уравнение анти-Гинслинга—Броуштейна | — | Односторонняя диффузия частиц реагента A через слой продукта к компоненту B | $1 + \frac{2}{3}\alpha - (1 + \alpha)^{2/3} = k_{АГБ}\tau$ |

Продолжение табл. 36

| Название, принятое в литературе | Изменение толщины слоя продукта x или объема непрореагировавшего вещества V во времени | Измененные или вновь введенные предположения при выводе уравнения | Уравнение |
|--|--|---|---|
| Уравнение Журавлева—Лесохина—Темпельмана | $\frac{dx}{d\tau} = \frac{kD}{x}(1 - \alpha)$ | Изменение концентрации диффундирующего вещества по мере протекания реакции | $\left[\left(\frac{1}{1 - \alpha} \right)^{1/3} - 1 \right] = k_{ЖЛТ}\tau$ |
| Уравнение Картера—Валенси | $\frac{dV_1}{d\tau} = -\frac{4\pi kDR_1}{R_2 - R_1}$ | Изменение объема продукта реакции V_1 по сравнению с эквивалентным объемом порываемого реагента V_2 | $\frac{z}{z - 1} - (1 - \alpha)^{2/3} - \frac{[1 + \alpha(z - 1)]^{2/3}}{z - 1} = k_{КВ}\tau (z = V_1/V_2)$ |
| Уравнение анти-Картера—Валенси | — | Односторонняя диффузия частиц реагента A через слой продукта к компоненту B | $\frac{1}{z} + \frac{2}{3}\alpha - \frac{(1 + \alpha z)^{2/3}}{z} = k_{АКВ}\tau$ |
| Уравнение Дювальда—Багнера | Закон Фика | Диффузия нестационарного потока вещества из постоянного источника в сферическое тело радиуса R_0 | $\ln \frac{6}{\pi^3(1 - \alpha)} = k_{ДБ}\tau$ |

фазных реакций часто используют порошкообразные реагенты, находящиеся в активном состоянии и имеющие высокую концентрацию неравновесных дефектов. Это значительно увеличивает диффузионную подвижность составных частей решетки, повышая тем самым скорость взаимодействия. Вместе с тем, термическое воздействие, осуществляемое в ходе реакции, способствует аннигиляции неравновесных дефектов, концентрация которых уменьшается во времени при изотермической выдержке. Следовательно, при осуществлении реакции с участием активных реагентов в реакционной смеси отсутствуют локальные равновесия как в объеме продукта, так и на границе фаз. К кинетическим уравнениям, учитывающим последнее обстоятельство, относятся уравнения Таммана и Крегера—Циглера, а также функциональные зависимости Гинстлинга—Броуштейна и Картера—Валенси, измененные Хальбертом для описания кинетики взаимодействия между активными реагентами (табл. 37).

Рассмотрим далее модели реакций, лимитируемых процессами на границе раздела фаз.

Если диффузия через слой продукта происходит настолько быстро, что реагенты не успевают взаимодействовать друг с другом, то локальное равновесие на границе раздела фаз отсутствует и скорость переноса в целом лимитируется реакцией на границе раздела фаз. Химический процесс на границе реакционной зоны

ТАБЛИЦА 37

Основные кинетические уравнения для диффузионных моделей твердофазного взаимодействия с участием активных фаз

| Название, принятое в литературе | Изменение толщины слоя продукта или объема непрореагировавшего вещества V во времени | Уравнение |
|---|--|---|
| Уравнение Таммана | $\frac{dx}{d\tau} = \frac{k}{\tau}$ | $1 - \sqrt[3]{1 - \alpha} = k_T \ln \tau$ |
| Уравнение Крегера—Циглера | $\frac{dx}{d\tau} = \frac{k}{x\tau}$ | $(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha})^2 = k_{KC} \ln \tau$ |
| Уравнение Гинстлинга—Броуштейна—Хальберта | $\frac{dx}{d\tau} = \frac{kR_0}{x(R_0 - x)\tau}$ | $1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = k_{ГБХ} \ln \tau$ |
| Уравнение Картера—Валенси—Хальберта | $\frac{dV}{d\tau} = \frac{4\pi k D R_T}{(R_2 - R_T)\tau}$ | $\frac{z}{z-1} - (1 - \alpha)^{2/3} - \frac{[1 + \alpha(z-1)]^{2/3}}{z-1} = k_{КВХ} \ln \tau$ |

может быть определяющей стадией, если фаза продукта по тем или иным причинам не образует непрерывного слоя. Тогда скорость взаимодействия определяется величиной доступной межфазной поверхности реагентов и процесс является топочимическим. Кинетические уравнения, связывающие степень превращения с продолжительностью процесса, были получены на основе следующих предположений: а) скорость реакции контролируется взаимодействием на границе раздела фаз; б) скорость реакции пропорциональна поверхности реагента, не вступившего в реакцию; в) зародышеобразование происходит практически мгновенно, так что поверхность каждой частицы покрыта непрерывным слоем продукта.

Если поверхность непрореагировавшей части компонента A состоит из сфер одинакового размера, то справедливо соотношение

$$1 - \sqrt[3]{1 - \alpha} = k_{гф} \tau.$$

Если же частицы реагента имеют форму диска или цилиндра с сокращающимся в результате реакции диаметром, то соотношение между степенью превращения и временем выражается уравнением

$$1 - \sqrt{1 - \alpha} = k_{гф} \tau.$$

Модели зародышеобразования основаны на предположении, что лимитирующей стадией твердофазного взаимодействия является образование зародышей продукта на активных центрах. В качестве активных центров могут выступать поверхностные дефекты, выходы дислокаций на поверхности кристалла, точечные дефекты, ассоциаты и кластеры.

Предложено большое число моделей, связывающих зародышеобразование и скорость роста зародышей с кинетикой различных твердофазных процессов. Однако чаще всего используется уравнение Аврами—Колмогорова

$$\alpha = 1 - \exp(-k\tau^n), \quad (166)$$

более известное в виде соотношения

$$\ln \ln \frac{1}{1 - \alpha} = \ln k - n \ln \tau. \quad (167)$$

Широкое использование уравнения (167) связано с простотой методов расчета k и n . Однако его универсальность является одновременно и его слабостью, ибо операция двойного логарифмирования сглаживает отклонение экспериментальных данных от теоретической зависимости и формальная применимость уравнения (167) не дает оснований для определенных физических выводов.

Таким образом, при постановке кинетических исследований, целью которых является изучение механизма образования ферритов, эксперимент должен проводиться в «модельных» условиях,

т. е. условиях, наиболее полно удовлетворяющих предпосылкам, сделанным при выводе тех или иных кинетических моделей.

При кинетической обработке экспериментальных данных графическим методом целесообразно использовать табличные значения функций $F(\alpha)$, рассчитанные с шагом 0,01 для всего интервала превращений. Выбор между различными кинетическими моделями облегчается, если использовать критерий линеаризации, основанный на дисперсионном соотношении Фишера. В последнем случае из совокупности кинетических уравнений выбирается то, которое при заданном уровне значимости дает минимальную сводную дисперсию, т. е. описывает взаимодействие в исследуемой системе

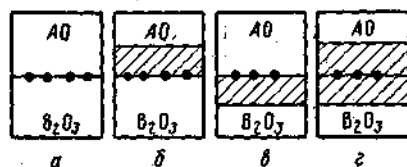


Рис. 73. Возможные случаи взаимного расположения исходных соединений, продукта реакции и метки при различных механизмах твердофазного взаимодействия:

а — до отжига; б — при односторонней диффузии компонентов B_2O_3 ; в — при односторонней диффузии компонентов AO ; г — при противодиффузии катионов A^{++} и B^{++} .

с максимальной вероятностью. Если кинетическое уравнение выбрано корректно, то его параметры имеют определенный физический смысл и могут служить для характеристики механизма твердофазного взаимодействия.

Следует отметить, что, принимая рассмотренный выше кинетический метод анализа процессов твердофазного взаимодействия, далеко не всегда удается

установить механизм образования ферритов. Поэтому часто используют так называемый метод инертной метки. Идея метода заключается в следующем. Между двумя контактирующими таблетками, например, окислов AO и B_2O_3 , помещают Pt -проволоку, фиксирующую начальные положения границы раздела фаз. После проведения изотермического отжига определяют смещение границ раздела фаз AO/AB_2O_4 и AB_2O_4/B_2O_3 относительно начального положения.

Многочисленные исследования механизма образования ферритов с помощью метода инертной метки показали, что наряду с односторонней диффузией существуют и механизмы, связанные с взаимной диффузией компонентов (рис. 73). Более того, в конкретных условиях проведения процесса (температура, давление, парциальное давление кислорода в газовой фазе) для одной и той же реакции в качестве лимитирующих могут выступать различные механизмы диффузии. Это в первую очередь связано с элементарными явлениями, происходящими на границе раздела фаз, в реакционных подзонах.

В табл. 38 приведены возможные реакции на фазовых границах раздела и вероятные механизмы массопереноса для процесса шпинелеобразования¹



¹ Аналогичные результаты могут быть получены и для твердофазных реакций образования ферритов с другими кристаллическими структурами.

ТАБЛИЦА 38
Возможные граничные случаи механизмов твердофазных реакций

| Соотношение подвижностей | AO ; реакция на границе AO/AB_2O_4 | AB_2O_4 ; перенос в продукте | B_2O_3 ; реакция на границе AB_2O_4/B_2O_3 |
|--|--|--|---|
| $\bar{D}_{A^{++}} \gg \bar{D}_{B^{++}} \gg \bar{D}_{O^{2-}}$ | $4AO + 2B^{3+} = AB_2O_4 + 3A^{2+}$ | $2B^{3+} \leftarrow 3A^{2+}$ | $4B_2O_3 + 3A^{2+} = 3AB_2O_4 + 2B^{3+}$ |
| $\bar{D}_{O^{2-}} \gg \bar{D}_{A^{++}} \gg \bar{D}_{B^{++}}$ | $AO = A^{2+} + O^{2-}$ | $A^{2+} \leftarrow O^{2-}$ | $B_2O_3 + A^{2+} + O^{2-} = AB_2O_4$ |
| $\bar{D}_{O^{2-}} \gg \bar{D}_{A^{++}} \gg \bar{D}_{B^{++}}$ | $AO = A^{2+} + 2\bar{e} + \frac{1}{2}O_2$ | $A^{2+} \leftarrow \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2\bar{e}$ | $A^{2+} + B_2O_3 + \frac{1}{2}O_2 + 2\bar{e} = AB_2O_4$ |
| $\bar{D}_{O^{2-}} \gg \bar{D}_{B^{++}} \gg \bar{D}_{A^{++}}$ | $AO + 2B^{3+} + 3O^{2-} = AB_2O_4$ | $2B^{3+} \leftarrow 3O^{2-}$ | $B_2O_3 = 2B^{3+} + 3O^{2-}$ |
| $\bar{D}_{O^{2-}} \gg \bar{D}_{B^{++}} \gg \bar{D}_{A^{++}}$ | $AO + 2B^{3+} + 6\bar{e} + \frac{3}{2}O_2 = AB_2O_4$ | $2B^{3+} \leftarrow \frac{3}{2}O_2 \rightarrow 6\bar{e}$ | $B_2O_3 = 2B^{3+} + \frac{3}{2}O_2 + 6\bar{e}$ |
| $\bar{D}_{A^{++}} \gg \bar{D}_{O^{2-}} \gg \bar{D}_{B^{++}}$ | $4AO + 2B^{3+} = AB_2O_4 + 3A^{2+}$ | $2B^{3+} \leftarrow 3A^{2+}$ | $4B_2O_3 + 3A^{2+} = 3AB_2O_4 + 2B^{3+}$ |
| $\bar{D}_{A^{++}} \gg \bar{D}_{O^{2-}} \gg \bar{D}_{B^{++}}$ | $AO = A^{2+} + O^{2-}$ | $A^{2+} \leftarrow O^{2-}$ | $B_2O_3 + A^{2+} + O^{2-} = AB_2O_4$ |
| $\bar{D}_{B^{++}} \gg \bar{D}_{O^{2-}} \gg \bar{D}_{A^{++}}$ | $AO + 2B^{3+} + 3O^{2-} = AB_2O_4$ | $2B^{3+} \leftarrow 3O^{2-}$ | $B_2O_3 = 2B^{3+} + 3O^{2-}$ |

Как видно из данных, приведенных в табл. 38, одно и то же положение инертной метки (помечено точками в средней графе) обеспечивается несколькими вариантами элементарных процессов на фазовой границе раздела, отвечающих вполне определенным соотношениям коэффициентов диффузии ионов, образующих продукт реакции. Соотношение между коэффициентами диффузии в свою очередь тесно связано с дефектностью кристаллической структуры продуктов реакции и определяющими ее термодинамическими параметрами (температура и парциальное давление кислорода в газовой фазе).

Учитывая, что коэффициенты диффузии ионов, составляющих шпинель, как правило, значительно отличаются друг от друга, можно получить следующие простые выражения для рациональной константы скорости:

$$k_{(169)} = z_A \bar{C}_A D_A \frac{4}{3RT} (\bar{\mu}_{AO}' - \bar{\mu}_{AO}'') \bar{D}_B \gg \bar{D}_A \gg \bar{D}_O; \quad (169)$$

$$k_{(170)} = z_B \bar{C}_B D_B \frac{4}{3RT} (\bar{\mu}_{AO}' - \bar{\mu}_{AO}'') \bar{D}_A \gg \bar{D}_B \gg \bar{D}_O; \quad (170)$$

$$k_{(171)} = z_O \bar{C}_O D_O \frac{1}{RT} (\bar{\mu}_{AO}' - \bar{\mu}_{AO}'') \bar{D}_A \gg \bar{D}_O \gg \bar{D}_B; \quad (171)$$

$$k_{(172)} = z_A \bar{C}_A D_A \frac{1}{RT} (\bar{\mu}_{AO}' - \bar{\mu}_{AO}'') \bar{D}_O \gg \bar{D}_A \gg \bar{D}_B, \quad (172)$$

где z — абсолютная валентность иона; C — концентрация иона, эквиваленты на единицу объема; \bar{D}_i — средний коэффициент диффузии i -того компонента в интервале $\bar{\mu}_{AO}$ от $\bar{\mu}'$ до $\bar{\mu}''$; $\bar{\mu}_{AO}'$, $\bar{\mu}_{AO}''$ — химический потенциал АО по обе стороны от реакционного слоя.

Уравнения (170) и (171) применимы и в случаях $\bar{D}_O \gg \bar{D}_B \gg \bar{D}_A$ и $\bar{D}_A \gg \bar{D}_B \gg \bar{D}_O$ соответственно.

При достаточной концентрации кислорода для расчета рациональной константы скорости реакции применяется выражение (172). Такой механизм имеет место при образовании Co_2TiO_4 и CoCr_2O_4 на воздухе, а в бескислородной среде доминирует механизм противодиффузии. Несмотря на то, что эти вещества не являются ферритами, приведенные примеры показывают возможность изменения механизма твердофазной реакции шпинелеобразования в зависимости от внешних термодинамических условий.

Описание реакции ферритообразования уравнением (168) предполагает образование шпинели как единственного продукта реакции. Вместе с тем полученные в последнее время с использованием метода рентгенолокального микроанализа результаты свидетельствуют о том, что в системах Fe-Me-O в реакционной зоне образуются все фазы, присутствующие на равновесной диаграмме состояния. На рис. 74 приведены результаты исследования реакцион-

ной зоны, образующейся между двумя контактирующими таблетками MgO и Fe_2O_3 . Использование метода рентгенолокального микроанализа позволило установить, что реакционная зона состоит из пяти основных слоев: I — слой чистой окиси магния; II — слой окиси магния, легированный окислами железа; III — слой шпинели переменного состава $\text{Mg}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+y}$; IV — слой гематита, легированный MgO ; V — слой чистого гематита.

Понижение парциального давления кислорода в газовой фазе (рис. 74) приводит не только к увеличению ширины слоя основного продукта взаимодействия — шпинели, но и к значительному увеличению твердых растворов на основе MgO (II) и Fe_2O_3 (IV).

Таким образом, продуктом твердофазного взаимодействия между MgO и Fe_2O_3 является не только шпинель переменного состава, но и взаимнолегированные окислы магния и железа.

Сложный характер протекания твердофазных процессов в реальных условиях часто не позволяет использовать для обработки экспериментальных данных кинетические уравнения, основанные на модельных представлениях. Поэтому во многих случаях обработку этих данных удобно проводить на основе обобщенной кинетической модели². Идея обобщенной модели заключается в описании твердофазного процесса не одной, а совокупностью констант скорости k_i^* , зависящих от степени превращения. В самом деле для гомофазной реакции, протекающей в газах или жидких средах, справедливо соотношение (152), основанное на применении закона действующих масс. В то же время для большинства твердофазных реакций зависимость (158) в логарифмической форме нелинейна (рис. 75). Это связано с многостадийностью процесса, соизмеримостью скоростей отдельных стадий, составляющих процесс, неравномерным распределением реакционной зоны в объеме материала, полидисперсностью реакционной смеси и т. д. В общем виде уравнение (152) можно представить следующим образом:

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = k_i^* (1 - \alpha_i)^n, \quad (173)$$

где k_i^* — гипотетическая константа гомофазной реакции, реализующаяся при данной степени превращения α_i . Опишем экспериментальную зависимость $\alpha = f(\tau)$ степенной функцией

$$\alpha = a\tau^b + c, \quad (174)$$

¹ Все эксперименты, направленные на выяснение механизма твердофазных реакций и использующие методы рентгенолокального микроанализа и электронной микроскопии, как правило, проводятся с одновременным применением метода контактирующих таблеток: после реакционного обжига приведенные в контакт таблетки разрезаются в направлении, перпендикулярном реакционному фронту.

² Использование обобщенной кинетической модели представляется целесообразным также при решении чисто технологических задач, целью которых является определение условий (T , P_{O_2} , t и т. д.) осуществления твердофазного процесса в кинетической либо диффузионной области.

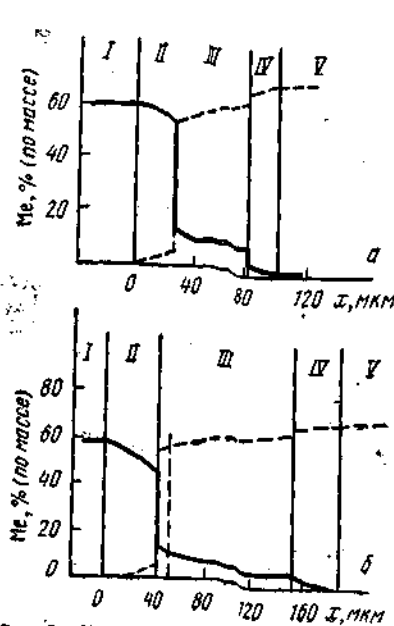


Рис. 74. Изменение концентрации Mg (—) и Fe (---) вдоль направления, перпендикулярного первоначальному разделу фаз ($T = 1200^\circ \text{C}$): а — $P_{\text{O}_2} = 1$ атм; б — $P_{\text{O}_2} = 10^{-2}$ атм

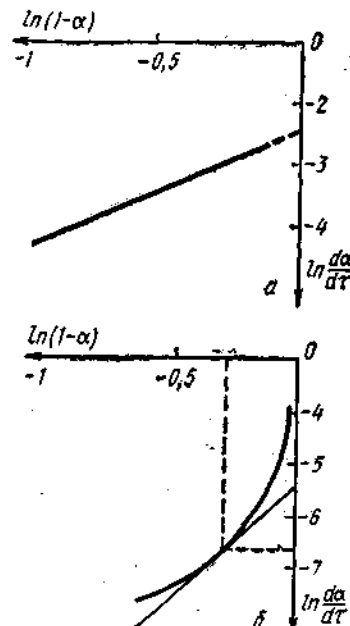


Рис. 75. Зависимость $\ln(da/dx) = f(\ln(1-\alpha))$ для гомофазной (а) и гетерофазной (б) реакций

где a , b , c — постоянные коэффициенты. Дифференцируя уравнение (174), находим скорость процесса

$$\frac{d\alpha}{dx} = ab \left(\frac{\alpha - c}{a} \right)^{\frac{b-1}{b}} \quad (175)$$

Логарифмируя последнее уравнение и дифференцируя полученное выражение по $\ln(1-\alpha)$, находим

$$n = \frac{b-1}{b} \frac{1-\alpha}{c-\alpha}; \quad (176)$$

$$\ln k^* = \ln b + \frac{1}{b} \ln a + \frac{b-1}{b} \ln(c-\alpha) - \frac{b-1}{b} \frac{1-\alpha}{c-\alpha} \ln(1-\alpha). \quad (177)$$

Обработка многочисленных экспериментальных данных по уравнениям (174–177) показывает, что распределение констант гипотетических гомофазных реакций $\ln k_i^*$ по степеням превраще-

ния в первом приближении подчиняется нормальному закону распределения Гаусса (рис. 76)

$$\alpha_i = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{(\ln k^*)_{\alpha=0}}^{(\ln k^*)_{\alpha_i}} e^{-\frac{(\ln k^* - \ln k^*)^2}{2\sigma^2}} d \ln k^*. \quad (178)$$

Важнейшими количественными характеристиками такого распределения являются среднее значение $\ln k^*$ и дисперсия среднего значения σ^2 (или среднеквадратичное отклонение $\sigma = \sqrt{\sigma^2}$),

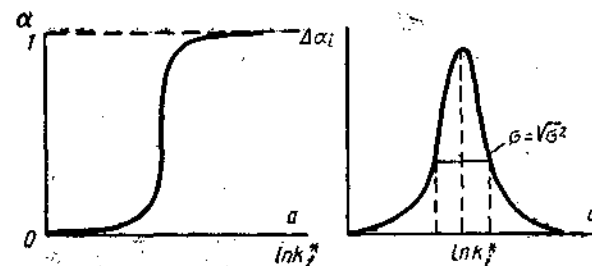


Рис. 76. Распределение констант гипотетических гомофазных реакций $\ln k_i^*$ по степеням превращения α , описывающее реальный твердофазный процесс (схема): а — $\ln k_i^* = f(\alpha)$; б — $\ln k_i^* = \Phi(\Delta\alpha)$

которые можно получить следующим образом. Представим уравнение (178) в виде

$$\alpha_i = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{U_i} e^{-U_i^2/2} dU. \quad (179)$$

Значения интегральной функции в правой части уравнения (179) табулированы. Следовательно, для каждого значения α_i можно определить величину U_i , удовлетворяющую условию (179). С другой стороны, $U_i = (\ln k^* - \ln k_i^*)/\sigma$ [сравните уравнения (179) и (178)]. Очевидно, что зависимость между U_i и величиной $\ln k_i^*$, рассчитанной по уравнению (177), линейна, причем тангенс угла наклона равен $1/\sigma$, а $\ln k^*$ находят из условия $U_i = 0$ ($\alpha_i = 0,5$).

Из предположений, заложенных при выводе обобщенной кинетической модели, следует, что при $\sigma = 0$ твердофазный процесс протекает в кинетическом режиме (т. е. описывается одной константой скорости), а $\sigma > 0$ свидетельствует о наличии в процессе диффузионных явлений.

В качестве примера использования обобщенной кинетической модели можно привести результаты исследования процесса термического разложения соли Мора в виброкипящем слое (табл. 39).

ТАБЛИЦА 39

Кинетические параметры процесса термического разложения соли Мора в вибрирующем слое (диаметр частиц $< 0,25$ мм)

| Масса образца, г | Температура, °C | $\ln k_i$ | σ | Масса образца, г | Температура, °C | $\ln k_i$ | σ |
|------------------|-----------------|-----------|----------|------------------|-----------------|-----------|----------|
| 100 | 700 | 3,16 | 0,84 | 300 | 750 | 2,33 | 0,40 |
| | 725 | 2,92 | 0,64 | | 800 | 2,04 | 0,38 |
| | 750 | 2,74 | 0,14 | | 850 | 2,46 | 0,01 |

Из данных табл. 39 следует, что увеличение массы обрабатываемого материала уменьшает однородность процесса термического разложения (σ возрастает). Напротив, повышение температуры приводит к снижению σ , т. е. уменьшает роль диффузионных процессов.

Фундаментальной характеристикой кинетики любого процесса является энергия активации. Физический смысл этой величины легко понять для химических реакций, протекающих в газовой фазе. Независимость поведения составных частей газообразной системы (молекул) дает право считать, что все элементарные акты ограничены двумя или несколькими молекулами и отождествлять энергию активации (ЭА) с энергией, необходимой для эффективного столкновения молекул реагентов с образованием 1 г-моля продукта. Для расчета ЭА используют экспериментально наблюдаемую экспоненциальную зависимость скорости реакции от температуры

$$k = k_0 e^{-E/RT}, \quad (180)$$

где E — энергия активации; k_0 — константа, отражающая общее число возможных мест осуществления элементарных актов.

При анализе кинетики твердофазных реакций следуют аналогичным путем, используя экспериментально найденную зависимость $\ln k = f(1/T)$. Вместе с тем для твердофазных процессов физический смысл величин E и k_0 неоднозначен, так как в каждом элементарном акте участвует неопределенно большое число частиц, причем степень их участия зависит от сил межатомного взаимодействия, типа решетки и степени ее совершенства. Благодаря этому в твердых телах молекулярный состав комплекса частиц, участвующих в элементарном акте, неопределен, что делает условным и расчеты ЭА. Более того, константа скорости твердофазных реакций с участием окислов, строго говоря, является функцией типа

$$k = f(T, P_{O_2}, N), \quad (181)$$

т. е. зависит не только от T , но и от концентрации дефектов в решетке реагентов N . Эта концентрация в свою очередь может быть однозначной функцией P_{O_2} (равновесное состояние) или практически не зависит от P_{O_2} (неравновесные дефекты). Последняя ситуация характерна для реакций с участием активных фаз.

Принимая во внимание тот факт, что в кристаллах несовершенства являются местами наиболее вероятного осуществления элементарных актов, расчет ЭА следует осуществлять по уравнению

$$E = -R \left[\frac{\partial \ln k}{\partial (1/T)} \right]_N, \quad (182)$$

т. е. использовать экспериментальную зависимость $\ln k = f(1/T)$ при фиксированной концентрации несовершенств. Знание зависимости $E = f(N)$ позволило бы полностью охарактеризовать твердофазный процесс. Однако в большинстве случаев энергию активации рассчитывают по уравнению

$$E = -R \left[\frac{\partial \ln k}{\partial (1/T)} \right]_{P_{O_2}}, \quad (183)$$

игнорируя то обстоятельство, что для реакции с участием активных фаз наряду со взаимодействием происходит отжиг дефектов. Возникает вопрос, как получить корректные значения ЭА, которые бы полностью характеризовали дефектное состояние исследуемой системы. Полагая, что справедливо условие (181), легко получить соотношение

$$\left[\frac{\partial \ln k}{\partial (1/T)} \right]_N = \left[\frac{\ln k}{\partial (1/T)} \right]_{P_{O_2}} - \left(\frac{\partial \ln k}{\partial N} \right)_T \left[\frac{\partial N}{\partial (1/T)} \right]_{P_{O_2}}, \quad (184)$$

которое позволяет рассчитать ЭА для состояния реагентов с фиксированной концентрацией несовершенств. Данные, необходимые для расчета, могут быть получены следующим образом: исходные реагенты подвергают предварительной изотермической выдержке при температурах T_1, T_2, T_3 и $P_{O_2} = P_{O_2}^0$, затем их смешивают и снова нагревают при температурах термообработки и $P_{O_2} = P_{O_2}^0$. Наблюдение степени превращения как функции времени и температуры позволяют найти значения k при различных температурах и рассчитать $\left[\frac{\partial \ln k}{\partial (1/T)} \right]_{P_{O_2}}$. Для расчетов второго слагаемого в уравнении (184) та же реакция осуществляется при температуре, значительно более низкой, чем температура предварительной термообработки исходных реагентов, т. е. $T_{\min} \ll T_1 < T_2 < T_3$ (рис. 77). Если концентрация несовершенств в исходных реагентах, фиксированная условиями термообработки при температурах T_1, T_2, T_3 , не изменяется в ходе твердофазного взаимодействия, то вариации $\ln k$ определяются вариациями концентрации дефектов, заданной условиями предварительной обработки. Это означает, что

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial \ln k}{\partial N} \right]_T \left[\frac{\partial N}{\partial (1/T)} \right]_{P_{O_2}} &\approx \frac{(\ln k_1 - \ln k_2)_{T_{\min}}}{(N_{T_1} - N_{T_2})_{T_{\min}}} \times \\ &\times \frac{(N_{T_1} - N_{T_2})_{P_{O_2}^0}}{(1/T_1 - 1/T_2)_{P_{O_2}^0}} \approx \frac{(\Delta \ln k)_{T_{\min}}}{\Delta (1/T)} \approx \frac{(\partial \ln k)_T}{\partial (1/T)}. \end{aligned} \quad (185)$$

Соотношение (185) использовали для обработки экспериментальных данных по кинетике взаимодействия MgO с гематитом, имевшим различную предысторию, и нашли, что при проведении реакции в интервале температур $800-1000^\circ C$ кажущаяся величина ЭА при $P_{O_2} = 0,21$ атм равна 20 ккал/моль [расчет по формуле (183)], тогда как $E_{N(900)} \approx 42$ ккал/моль и $E_{N(1000)} \approx 70$ ккал/моль. Индексы $N(900)$ и $N(1000)$ означают, что концентрация дефектов в реагентах задавалась отжигом при соответствующих температурах. Как и следовало ожидать, кажущиеся значения ЭА ниже значений ЭА при $N = const$, которые увеличиваются пропорционально температуре предварительного отжига, приближаясь к величине ЭА объемной диффузии ионов Fe^{3+} в решетке шпинели (75 ккал/моль).

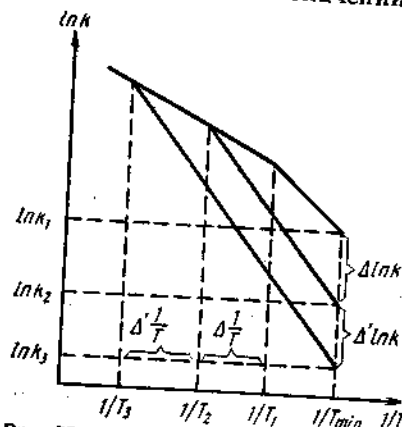


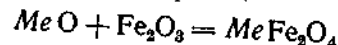
Рис. 77. Схема постановки эксперимента для определения энергии активации по уравнению (184)

щие значения ЭА: $E_{P_{O_2}} = 120$ ккал/моль, $E_{N(1000)} \approx 105$ ккал/моль, $E_{N(1100)} \approx 100$ ккал/моль, $E_{N(1200)} \approx 90$ ккал/моль; $E_{N(1300)} \approx 80$ ккал/моль. Уменьшение величины ЭА ферритообразования обусловлено увеличением дефектности решеток исходных реагентов.

ТАБЛИЦА 40
Кинетические параметры некоторых твердофазных реакций

| Реакция | Условия осуществления | Кинетическое уравнение | ЭА, ккал/моль | $\ln k_0$, $^\circ C^{-1}$ |
|--------------------------------|---|--------------------------------|---------------|-----------------------------|
| $NiO + Fe_2O_3 = NiFe_2O_4$ | $P_{O_2} = 10^{-8}$ атм | Гинстлинга—Броуштейна | 44 | — |
| $Y_2O_3 + Fe_2O_3 = 2YFeO_3$ | $P_{O_2} = 1$ атм $P_{O_2} = 0,21$ атм | То же Аврами—Ерофеева | 94 56,7 | — 22,5 |
| $Sm_2O_3 + Fe_2O_3 = 2SmFeO_3$ | $P_{O_2} = 10^{-4}$ атм $P_{O_2} = 0,21$ атм | То же Гинстлинга—Броуштейна | 38,4 24 | 15,6 9,3 |
| $Yb_2O_3 + Fe_2O_3 = 2YbFeO_3$ | $P_{O_2} = 0,21$ атм | Яндера | 56 | 22,3 |
| $Gd_2O_3 + Fe_2O_3 = 2GdFeO_3$ | $P_{O_2} = 0,21$ атм | То же | 54,7 | 17,8 |

В заключение следует отметить, что в литературе имеется достаточно богатая информация о кинетических параметрах, реализуемых в различных условиях (температурный интервал, состав газовой фазы, давление) с различным состоянием исходных реагентов (моно- и поликристаллы с различной предысторией). В табл. 40 представлены кинетические параметры нескольких твердофазных реакций. Разумеется, что значения этих параметров в подавляющем большинстве случаев не могут дать информацию об элементарной природе процесса. Вместе с тем несомненно, что в любом случае величина ЭА показывает, как скорость исследуемого твердофазного процесса реагирует на изменение температуры. Интерес также представляет обнаруженная у многих твердофазных реакций взаимосвязь k_0 и ЭА, известная как «компенсационный эффект». Анализ данных по кинетике реакций



($Me = Mg, Zn, Ni, Co$),

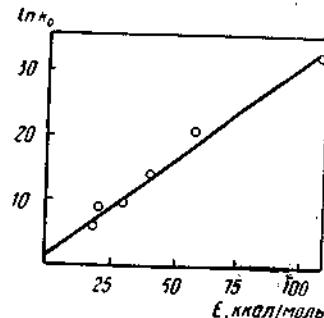


Рис. 78. Зависимость $\ln k_0 = f(E)$ для реакции $MgO + Fe_2O_3 = MgFe_2O_4$

показал, что независимо от природы Me и вида кинетического уравнения, описывающего взаимодействие, вся совокупность величин ЭА и k_0 выражается линейным уравнением $\ln k_0 = a + bE$ (ккал/моль), где $a = 1,9$; $b = 0,33$ (рис. 78).

11. ОСНОВНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СПЕКАНИЯ ФЕРРИТООБРАЗУЮЩИХ ОКИСЛОВ И ФЕРРИТОВ

Для получения разнообразных по форме и размеру магнитных элементов, используемых в технике, ферритовые порошки прессуют и подвергают спеканию. Образующийся в результате этих процессов черепок характеризуется определенной плотностью, формой и размером кристаллитов, формой, размером и распределением пор, определенным способом распределения примесей и микрокомпонентов. Совокупность этих свойств составляет керамическую структуру материалов, которая тесно связана с магнитными, электрическими и механическими свойствами.

Очевидно, что свойства ферритов можно варьировать в широких пределах, изменяя только керамическую структуру. К сожалению, этот путь сравнительно мало используется для создания новых магнитных материалов, что связано с недостаточной разработкой теории спекания. Рассмотрим некоторые элементы этой теории.

Спрессованный кристаллический порошок, подлежащий спеканию, представляет собой неравновесную систему, в которой:

1) имеются поры, т. е. открытые внутренние поверхности; 2) существуют поверхности раздела между кристаллитами; 3) решетка отдельных кристаллитов искажена из-за деформации ее при прессовании порошка или благодаря способу получения материала.

Соответственно этим трем источникам избыточной свободной энергии системы при нагревании происходят три процесса: спекание, рекристаллизация и «отдых». Собственно спеканием называют уплотнение и упрочнение агрегата частиц и вытеснение пор из массы материала. Рекристаллизация заключается в образовании одних кристаллитов за счет других, а «отдых» — это процесс снятия кристаллографических искажений решетки. Керамическая структура черепка, формирующаяся в результате этих процессов, естественно, зависит от соотношения интенсивности спекания, рекристаллизации и «отдыха» на различных стадиях нагрева. Указанное соотношение в свою очередь определяется химическим составом системы, степенью и характером отклонения ее от равновесного состояния.

Условно процесс спекания можно разделить на три стадии.

1. Начальная стадия. На этой стадии пористость изделий велика и практически само понятие «пора» не имеет смысла. Отличительная особенность стадии — значительная усадка прессовки. Одновременно происходит интенсивное увеличение площади контакта между частицами. Отметим, что только в отдельных местах контакт между спрессованными частицами является истинным, т. е. осуществляется на атомном уровне. В основном площадь контакта состоит из микропор, трещин, пустот. Следовательно, наибольшее значение при таком соприкосновении имеют силы Ван-дер-Ваальса. Очевидно, что движущей силой спекания на начальной стадии является избыточная поверхностная энергия мелкодисперсных частиц.

Рассмотрим, например, пористую прессовку, состоящую из сферических частиц радиуса R и имеющую начальную пористость θ_0 . В объеме такой прессовки благодаря наличию развитой свободной поверхности сосредоточена избыточная свободная энергия. Отношение избыточной свободной энергии к объему прессовки дает величину давления, стремящегося сжать прессовку и уменьшить ее свободную поверхность. Величину этого давления всестороннего сжатия можно оценить из соотношения

$$P \approx \frac{\alpha}{R} \theta (1 - \theta_0),$$

где α — величина поверхностного натяжения; θ — текущее значение пористости. Если предположить, что $R \approx 2 \cdot 10^{-4}$ см и $\alpha \approx 10^3$ эрг/см², $\theta_0 = 0,5$, $\theta = 0,4$, получим $P \approx 10^3$ дин/см² ≈ 1 атм. Таким образом, под действием указанной выше силы может происходить уплотнение прессовки за счет пограничного скольжения частиц относительно друг друга. Значительную роль в уплотнении пористого изделия, несомненно, играют также оста-

точные напряжения. Так как сцепление между частицами и сопротивление скольжению по границам мало, даже при небольших напряжениях можно ожидать значительных скоростей уплотнения.

Очевидно, что процесс скольжения по границам зерен заканчивается при достижении плотной упаковки частиц. В дальнейшем уменьшение пористости может происходить за счет массопереноса в объеме частиц, а не переноса частиц в целом.

2. Промежуточная стадия. Эта стадия спекания характеризуется припеканием частиц в местах контактов, созданных на начальной стадии. Контакты между частицами расширяются, образуется сетка границ зерен. Пory первоначально приобретают вид сообщающихся каналов. В дальнейшем происходит их интенсивное уменьшение, изоляция друг от друга и к концу промежуточной стадии наблюдаются изолированные поры, находящиеся в зависимости от механизма спекания либо на границах зерен, либо внутри них. При равномерном распределении пор происходит равномерное уплотнение пористого тела и увеличение его механической прочности.

Френкель показал, что «самопроизвольное» уплотнение пористого тела обуславливается тенденцией к уменьшению свободной поверхностной энергии. При этом кинетика процесса определяется скоростью вязкого течения (ползучести) среды, в которой расположены поры. Этот процесс осуществляется под влиянием капиллярного давления, приложенного к участкам свободных поверхностей, обладающим кривизной.

Атомистическое объяснение феноменологически наблюдаемому вязкому течению вещества при спекании было предложено Пинесом. Он впервые обратил внимание на то, что известная формула, определяющая избыточное давление пара над изогнутой поверхностью жидкости

$$\Delta P = \frac{\alpha}{a} \frac{\Omega}{kT} P_0, \quad (186)$$

(где α — коэффициент поверхностного натяжения; a — радиус кривизны поверхности; Ω — атомный объем; P_0 — давление пара над плоской поверхностью; k — постоянная Больцмана; T — температура) не содержит массы частиц и поэтому применима к вакансиям в кристаллической решетке.

Следовательно, образование между спекающимися частицами перешейков с малым радиусом кривизны приводит к появлению вблизи них избыточной по сравнению с равновесной концентрации вакансий:

$$C_1 = C_0 \left(1 + \frac{2\sigma\delta}{akT} \right), \quad (187)$$

где C_1 — избыточная концентрация вакансий; C_0 — равновесная концентрация вакансий на поверхности кристалла (поверхность тела считается плоской); σ — поверхностное натяжение; δ —

постоянная решетки; a — радиус кривизны поверхности перешейка.

Поэтому возникают направленные диффузионные потоки вакансий, эквивалентные встречным потокам атомов. Так как коэффициент поверхностной диффузии больше, чем коэффициент объемной диффузии, то поток атомов главным образом направлен по поверхности спекающихся частиц к области контактного перешейка. Следовательно, процесс усадки и спекания определяется механизмом поверхностной диффузии. Не исключается, тем не менее, появление диффузионных потоков атомов в объеме кристаллитов. Другими словами, в отдельных случаях процесс усадки на промежуточной стадии может развиваться и по механизму объемной диффузии.

Для некоторых материалов, обладающих относительно большим равновесным давлением пара, возможен также перенос вещества путем диффузии через газовую фазу. Так как в соответствии с формулой (186) давление пара над вогнутой поверхностью понижено, а над выпуклой повышено, вещество будет испаряться с поверхности сферических частиц и конденсироваться в области контактного перешейка.

Теоретическое рассмотрение процессов спекания на промежуточной стадии (т. е. расширение зоны контакта между частицами) в настоящее время выполнено в основном для моделей, представляющих собой геометрически правильные тела.

Наибольший интерес представляет рассмотрение процесса припекания сферических частиц, близких по своей геометрии к частицам реальных поликристаллических порошков. Из данных табл. 41 видно, что в уравнении кинетики роста площади контакта

$$(x/R_0)^n = At \quad (188)$$

значение характеристического коэффициента n специфично для различных механизмов припекания и может быть использовано для экспериментального определения последних.

Отметим, что соотношения табл. 41 справедливы, когда в качестве исходных взяты монокристаллические сферы и в контактном перешейке отсутствует граница между соседними зернами. Вместе с тем наличие такой границы (аналогичной реально наблюдаемой границе между зернами в поликристаллических порошках) может существенно повлиять на протекание процесса спекания, контролируемого диффузией в объеме. В самом деле, граница зерен является стоком вакансий, т. е. к ней направлены избыточные вакансии, находящиеся на вогнутой поверхности перешейка. При аннигиляции вакансий границы зерен смыкаются и происходит уплотнение.

Очевидно, что в случае припекания двух поликристаллических сфер ситуация может существенно осложниться.

ТАБЛИЦА 41

Основные уравнения, описывающие кинетику припекания монокристаллических сферических частиц

| Механизмы | $(x/R_0)^n = At$ | |
|--|------------------|--|
| | n | A |
| Вязкое течение | 2 | $\frac{3}{2} \frac{\alpha}{R_0 \eta}$ |
| Объемная диффузия | 5 | $\frac{20\pi\alpha Q D_0}{R_0^3 kT}$ |
| Поверхностная диффузия | 7 | $\frac{28\alpha Q D_s \delta_s}{R_0^3 kT}$ |
| Перенос вещества через газовую фазу при малых давлениях инертного газа | 3 | $\left(\frac{18}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{m}{kT}\right)^{3/2} \frac{\alpha P_0}{d^2 R_0^3}$ |

Примечание. В таблице приняты следующие обозначения: R_0 — начальный радиус частиц; x — радиус контактного перешейка; α — удельная поверхностная энергия; η — коэффициент вязкости; Q — объем одной вакансии; D_0 — коэффициент объемной диффузии атомов (ионов); D_s — коэффициент поверхностной диффузии атомов (ионов); δ_s — эффективная толщина поверхностного слоя; m — масса атома (иона); P_0 — плотность вещества в конденсированной фазе; P_0 — парциальное давление пара вещества в объеме пор; k — постоянная Больцмана; T — температура.

Поликристаллические зерна спекаемого твердого тела обладают дополнительными источниками и стоками вакансий в виде границ зерен, дислокаций и других протяженных дефектов. Следовательно, интенсивность процессов спекания во многом определяется характером дефектов и их распределением. Например, если вблизи границы спекающихся частиц находятся дефекты, являющиеся стоками вакансий, то поток диффундирующих к границе атомов уменьшается и рост контактного перешейка замедляется. Характер распределения дефектов, играющих роль источников и стоков вакансий, во многом определяется химической и термической предисторией ферритов и ферритообразующих окислов (см. раздел 6).

3. Конечная стадия процесса спекания характеризуется зализыванием образовавшихся к концу промежуточной стадии изолированных пор. Примечательно, что природа движущих сил на конечной стадии спекания та же, что и на промежуточной — повышение избыточной концентрации вакансий в объеме материала вблизи поверхности изолированных пор с малым радиусом кривизны. Поэтому и здесь справедливо соотношение (187), в котором r — радиус изолированной поры. Учитывая невозможность поверхностной диффузии и диффузии через газовую фазу, для процессов зализывания изолированных пор следует допустить вязкое течение вещества в пору под действием сил капиллярного давления

или объемную диффузию атомов с поверхности кристаллитов. Для кристаллических материалов наиболее вероятен последний механизм. Следовательно, конечная стадия спекания является наиболее медленной и для получения беспористых материалов с высокой плотностью необходима продолжительная изотермическая выдержка. Продолжительность спекания увеличится еще больше, если раннее завершение промежуточной стадии приведет к получению черепка с большой закрытой пористостью. Вместе с тем увеличение времени изотермической выдержки нежелательно, так как конечная стадия спекания может осложняться протеканием ряда побочных процессов. Одним из них является собирательная рекристаллизация. Установлено, что в поликристаллических, как и в пористых монокристаллических телах, возникает поток вакансий, направленный от крупных кристаллитов к более мелким, в результате чего большие кристаллы присоединяют к себе кристаллы меньших размеров. Изменение объема мелких кристаллов (с линейным размером l) определяется уравнением

$$\frac{dl^3}{dt} \approx - \frac{4D\delta^3}{kT} \sigma_{ik} l, \quad (189)$$

где σ_{ik} — межфазное поверхностное натяжение на границе кристаллитов.

Размер зерен в спеченных материалах может оказывать существенное влияние на физико-химические и механические свойства готовых изделий. В этом смысле важно сознательно управлять процессом рекристаллизации. Для подавления процесса рекристаллизации в ферриты вводят малые добавки, нерастворимые в основном материале. Такие добавки (микропримеси), располагаясь по границам зерен, препятствуют движению границ и, следовательно, росту зерен.

Другим процессом, сопутствующим конечной стадии спекания, является коалесценция пор, т. е. уменьшение поверхности пор при их неизменном объеме. Из уравнения (187) следует, что при наличии разновеликих пор возникает поток вакансий от мелких пор к крупным и, как следствие, крупные поры зарастают за счет мелких.

Если в замкнутых порах спекаемого тела присутствует газ, нагревание ферритовых черепков при достаточно высокой температуре и продолжительности выдержки может привести к снижению плотности. Подобное явление носит название эффекта разбухания и возникает, когда газ перетекает из малых пор в крупные, имеющие более низкое давление. Разбухание может проявляться при условии, что на поверхности черепка образуется достаточно плотная оболочка (непроницаемая «корка»), а газ, составляющий атмосферу спекания, малорастворим в матрице. Такими малорастворимыми в ферритах газами являются азот и аргон в отличие от кислорода, способного с заметной скоростью диффундировать по границам и объему зерен. Однако слабое раз-

бухание наблюдается даже в атмосфере кислорода, когда скорость спекания превышает скорость диффузии кислорода. При спекании в вакууме эффект разбухания полностью отсутствует.

Из рассмотренного выше следует, что интенсивность процесса может быть повышена, если спекание проводить в условиях, обеспечивающих в конце промежуточной стадии образование минимального количества изолированных пор. К сожалению, отчетливый переход к конечной стадии отсутствует. Более того, на любом этапе спекание может осуществляться по тому или иному механизму, наиболее характерному для промежуточной или конечной стадий процесса. Это вынуждает исследователей прибегать к поиску эмпирических закономерностей, удовлетворительно описывающих процесс спекания, и использовать их для его оптимизации.

Обычно при исследовании спекания поликристаллических порошков в качестве количественной характеристики используют так называемую усадку: линейную $(L_0 - L)/L_0$ или объемную $(V_0 - V)/V_0$. Зависимость усадки от времени в общем виде может быть выражена уравнениями:

$$\frac{L_0 - L}{L_0} = \frac{\Delta L}{L_0} = k_l \tau^n; \quad \frac{V_0 - V}{V_0} = \frac{\Delta V}{V_0} = k_v \tau^n,$$

в которых τ — время спекания; L_0, V_0 — начальная длина и начальный объем тела; L, V — длина и объем тела после спекания в течение времени τ ; k_l, k_v, n — константы.

Нетрудно установить также соотношение между линейной и объемной усадками

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V_0}.$$

Попытки связать численные значения коэффициентов n, k с определенными механизмами спекания предпринимались давно. Одним из первых эмпирических уравнений, описывающих процесс спекания, является зависимость линейной усадки от времени при объемной диффузии

$$\Delta L/L_0 = m + n\tau^{1/2},$$

где $m = f(T), n = \varphi(T)$.

При экспериментальной проверке этого уравнения было установлено, что зависимость $\Delta L/L_0 = f(\tau^{1/2})$ линейризуется лишь с некоторого момента времени $\tau \neq 0$. Небольшое отклонение от линейности на начальной стадии, по-видимому, связано с конечной скоростью прогрева образца до температуры изотермической выдержки.

Общее уравнение кинетики спекания для сферических частиц, выведенное с учетом как объемной диффузии, так и диффузии по границам зерен, имеет вид

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \left(\frac{k_1 \gamma a^3 D}{kT r^3} \right)^n \tau^n, \quad (190)$$

ТАБЛИЦА 42
Значения констант в уравнении (190),
описывающем процесс усадки

| Механизм | k | n | p |
|----------------------------|--------------|-----------|---|
| Объемная диффузия | 2 | 0,50 | 3 |
| | $20\sqrt{2}$ | 0,40 | 3 |
| Диффузия по границам зерен | $31/\pi^2$ | 0,46—0,48 | 3 |
| | 15a | 0,33 | 4 |
| | $5cb/7\pi^*$ | 0,31—0,32 | 4 |

* b — ширина границы диффузии.

где r — радиус сферы; γ — поверхностная энергия; a^3 — объем вакансий; D — коэффициент диффузии иона, контролирующего скорость процесса; k , n , p — константы механизма спекания.

В табл. 42 представлены числовые значения констант этого уравнения.

Как видно из табл. 42, наклон прямых $\lg \Delta L/L_0 = f(\lg \tau)$ может изменяться от 0,32 до 0,47 в зависимости от соотношения объемной диффузии и диффузии по границам зерен. Этот наклон очень чувствителен к погрешностям на начальной стадии спекания. Роль этих погрешностей значительно уменьшается при использовании уравнений:

$$L = L_0 [1 - \alpha (kD)^m \dot{\gamma}^{-m}], \quad (191)$$

$$\dot{\gamma}^{-(1+m)} = \beta (kD)^{-m}, \quad (192)$$

в которых $\dot{\gamma}$ — скорость спекания; D — коэффициент самодиффузии; α , β , k , m — константы, значения которых приведены в табл. 43.

Вклад объемной и граничной диффузии можно оценить по уравнению:

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^{2,2} \frac{d(\Delta L/L_0)}{d\tau} = \frac{2D_V V \gamma a^3}{r^3 k T} \left(\frac{\Delta L}{L_0}\right) + \frac{D_b b \gamma a^3}{2r^4 k T}, \quad (193)$$

где D_V и D_b — коэффициенты объемной диффузии и диффузии по границам зерен.

ТАБЛИЦА 43
Значения констант в уравнениях (191) и (192), описывающих процесс усадки

| Механизм | α | β | m | k |
|----------------------------|----------|---------|-------|------------------------|
| Объемная диффузия | 2,56 | 0,80 | 0,977 | $\gamma a^3 k T r^3$ |
| Диффузия по границам зерен | 0,84 | 3,64 | 0,48 | $\gamma a^3 b k T r^4$ |

Рассмотренные выше уравнения справедливы только для идеальных моделей, т. е. при условии сферичности всех частиц и мгновенном достижении температуры спекания.

Для феноменологического описания процесса спекания можно использовать соотношение

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = (k\tau)^n, \quad (194)$$

где $\alpha = (V_0 - V)/(V - V_\infty)$ — параметр уплотнения; V_0 — объем спекаемого тела в начальном состоянии; V_∞ — объем при бесконечной продолжительности спекания; k , n — константы.

К феноменологическому отношению и уравнение

$$v = v_0 (1 + qm\tau)^{-1/m}, \quad (195)$$

где v — объем пор в момент времени τ ; v_0 — объем пор при $\tau = 0$; q и m — константы. Примечательно, что уравнение (195) хорошо согласуется со многими экспериментальными данными. Оно остается корректным и при малых значениях τ , когда другие уравнения неприменимы. Чтобы придать физический смысл величинам q и m , предположили, что скорость сокращения объема пор пропорциональна концентрации «несовершенств» N , кинетика исчезновения которых описывается уравнением реакции второго порядка. При условии, что энергия активации усадки несовершенного кристалла (E_b) больше энергии активации аннигиляции несовершенств (E_a), была получена следующая зависимость:

$$\ln \frac{V}{V_0} = -\frac{b}{a} \exp\left(-\frac{E_b - E_a}{RT}\right) \ln \left[a N_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \tau + 1 \right], \quad (196)$$

где N_0 — концентрация несовершенств в начале изотермического спекания; a , b — константы.

Из сравнения уравнений (195) и (196) следует, что

$$m = \frac{a}{b} \exp\left(-\frac{E_b - E_a}{RT}\right);$$

$$q = b N_0 \exp\left(-\frac{E_b}{RT}\right).$$

Выражение для $a N_0$ является кинетической характеристикой концентрации несовершенств в начале процесса спекания

$$a N_0 = q m \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right).$$

Таким образом, знание кинетических параметров E_a , E_b , a/b , $a N_0$ позволяет с известной точностью заранее оценивать ожидаемое уплотнение для заданного режима спекания.

Представляет также интерес уравнение, описывающее уплотнение при спекании тонкоизмельченных керамических порошков (так называемых «активных» порошков). При его выводе исходили из представления о том, что из-за энергетической неоднородности

поверхности, некомпенсированные валентности ее отдельных участков, необходимые для перехода атомов с поверхности в объем, могут быть экранированы, например, атомами примеси, что приводит к снижению поверхностной энергии. Поэтому в спекании принимает участие не вся поверхность, а только часть ее, описываемая уравнением

$$S_A = Sx \exp\left(-\frac{U}{RT}\right),$$

где x — коэффициент, характеризующий число активных к спеканию позиций на поверхности; U — энергия, необходимая для создания некомпенсированной валентности у поверхностного атома, причем между степенью уплотнения пористого тела C и удельной поверхностью исходного порошка существует соотношение

$$C = C_k \left\{ 1 - \exp \left[x \frac{\sigma S}{RT} \exp \left(-\frac{U}{RT} \right) \right] \right\}, \quad (197)$$

где σ — удельная поверхностная энергия; C_k — предельная степень уплотнения.

Рассмотренные выше соотношения могут помочь сознательному поиску оптимальных условий (температуры и продолжительности спекания, состава газовой фазы и т. д.) получения ферритовых изделий с однородной керамической структурой и высокой плотностью.

Важнейшими характеристиками керамической структуры являются форма, размер и распределение кристаллитов, определяемые на основе результатов электронномикроскопических исследований.

Для оценки керамической структуры наиболее целесообразно использовать значение среднего диаметра кристаллитов \bar{D} (или $\ln D$) и дисперсию распределения частиц по размерам.

Известно, что в спекенном материале распределение кристаллитов по размерам в большинстве случаев подчиняется нормальному закону

$$U(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{x-\mu}{2\sigma^2}\right), \quad (198)$$

где μ — математическое ожидание случайной величины x ; σ — среднеквадратичное отклонение.

Экспериментально было установлено, что случайной величиной, подчиняющейся нормальному закону распределения, чаще всего является $\ln D$. В некоторых случаях (начальная стадия спекания) этой величиной служит диаметр кристаллитов. Если справедливо последнее, то можно записать:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{D_i - \bar{D}}{2\sigma^2}\right), \quad (199)$$

где N_i — число частиц с диаметром D_i ; N — общее число частиц.

Следовательно, кривая накопления может быть представлена уравнением

$$\frac{\sum N_i}{N} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{D_i} e^{-U^2/2} dU, \quad (200)$$

где $\sum N_i$ — число частиц с $D \leq D_i$; $U = (D_i - \bar{D})/\sigma$.

Правая часть уравнения (200) представляет собой интеграл вероятности, значения которого табулированы. Воспользовавшись соответствующими таблицами, по известным из экспериментальных данных величинам $\sum N_i/N$ легко определить значения $U_i = (D_i - \bar{D})/\sigma$. Таким образом, при выполнении нормального закона распределения зависимость между U и D линейна. Тангенс угла наклона этой прямой равен $1/\sigma$, а $\bar{D} = D_i$ при $U = 0$. Последнее реализуется при $\sum N_i/N = 0,5$.

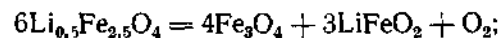
В тех случаях, когда линейная зависимость между переменными U и D отсутствует [т. е. кривые $N_i/N = f(D_i)$ имеют явно выраженную асимметрию], рассчитывают коэффициенты асимметрии A и эксцесса E , количественно характеризующие степень отклонения от нормального закона распределения.

Таким образом, наиболее однородная керамическая структура характеризуется минимальным значением дисперсии распределения кристаллитов по размерам и условием $A \approx E \approx 0$.

Рассмотрим вопрос о возможных путях интенсификации процесса спекания. Коэффициент самодиффузии вещества пропорционален концентрации вакансий $D = D_v C$, где D_v — коэффициент диффузии вакансий. Поскольку скорость спекания на конечной, наиболее медленной стадии процесса определяется механизмом объемной диффузии и пропорциональна D_v , то наибольшего эффекта следует ожидать в телах с повышенной концентрацией вакансий. Последнее может быть достигнуто следующими путями:

1. Повышением температуры спекания. Так как равновесная концентрация вакансий экспоненциально возрастает с температурой, то увеличение температуры спекания должно сопровождаться ускорением массопереноса и, как следствие, более интенсивным спеканием. Однако в применении к ферритам использование этого фактора ограничено по ряду причин, среди которых наиболее важными являются:

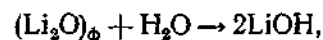
а) возможная диссоциация ферритов. Для феррита со структурой шпиннели результатом такой диссоциации является появление вюститной фазы, магнетита и газообразного кислорода:



вюститная или ортоферритная фазы как немагнитные включения существенно ухудшают магнитные характеристики ферритов.

магнетит способствует росту диэлектрических потерь, а появление газа в замкнутых порах приводит к уменьшению плотности изделий;

б) увеличение летучести некоторых ферритообразующих компонентов, следствием чего является изменение состава феррита, особенно на поверхности спекаемых изделий. К числу легколетучих компонентов относятся окислы цинка и кадмия. Литийсодержащие ферриты при повышенных температурах легко теряют литий, если окружающая газовая фаза содержит водяные пары. Причиной этого является взаимодействие:



продукт которого LiOH при температуре 800° С имеет упругость пара, равную 1 атм. Наконец, следует отметить, что при температуре 1200° С наблюдается заметное испарение монооксидов Mn, Co, Ni и окиси Fe;

в) интенсивная собирательная рекристаллизация, скорость которой также пропорциональна концентрации вакансий. Следствием этого процесса является неодинаковый рост кристаллитов, быстрое слияние мелких пор в крупные и возможность образования раковин;

г) эффект «разбухания», приводящий к снижению плотности, если спекание проводится не в вакууме, а в газовой атмосфере с фиксированным или изменяющимся парциальным давлением кислорода.

2. Изменением состава газовой фазы. Ферриты $\text{Me}_x\text{Me}_y\text{Fe}_{3-x-y}\text{O}_4$ подобно другим кислородсодержащим фазам переменного состава сохраняют стехиометрию ($\text{Me}:\text{O} = 3:4$) лишь при определенном парциальном давлении кислорода P_{O_2} , которое является функцией температуры и величин x и y . Любое изменение состава газовой фазы ($P_{\text{O}_2} \neq P_{\text{O}_2}^0$) приводит к отклонению состава феррита от стехиометрического и заметно увеличивает концентрацию точечных дефектов. Примером подобного влияния может служить магнетит. Увеличение парциального давления кислорода над стехиометрическим магнетитом значительно изменяет концентрацию точечных дефектов, следствием чего является возрастание коэффициента диффузии ионов железа на два с лишним порядка.

Уменьшение парциального давления кислорода в газовой фазе может привести к разрушению шпинельной структуры с образованием высокодефектной вюститной фазы, значительно активирующей процесс спекания. Было предложено использовать этот эффект для получения беспористого феррита путем окисления немагнитной фазы до шпинели после завершения процессов спекания. По-видимому, активизирующее действие вюститной фазы связано с очень высокой концентрацией катионных вакансий и большой подвижностью ионов в вюстите. Однако не исключено,

ТАБЛИЦА 44

Влияние условий нагрева на коэрцитивную силу H_c и плотность d феррита состава $\text{Mg}_{0.032}\text{Mn}_{0.476}\text{Fe}_{1.491}\text{O}_{4+y}$

| Температура спекания, °С | Нагрев на воздухе | | Нагрев в вакууме | | Температура спекания, °С | Нагрев на воздухе | | Нагрев в вакууме | |
|--------------------------|-------------------|-------------------------|------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------|-------------------------|------------------|-------------------------|
| | H_c , Э | d , г/см ³ | H_c , Э | d , г/см ³ | | H_c , Э | d , г/см ³ | H_c , Э | d , г/см ³ |
| 1240 | — | — | 2,50 | 4,42 | 1330 | 2,07 | 4,37 | 1,86 | 4,38 |
| 1270 | — | — | 2,12 | 4,38 | 1360 | 1,85 | 4,37 | 1,65 | — |
| 1300 | 2,40 | 4,37 | 1,97 | 4,38 | 1380 | 1,65 | 4,30 | — | — |

что образующаяся вюститная фаза активизирует шпинель, искажая ее кристаллическую решетку.

Отметим, что изменение состава газовой фазы одновременно с интенсификацией спекания может ускорять сопутствующие ему процессы рекристаллизации. Значительная интенсификация процесса рекристаллизации наблюдалась для магний-марганцевых ферритов, когда нагрев прессовок проводили в вакууме (0,5 мм рт. ст.). Об этом свидетельствует сравнение коэрцитивной силы для ферритов, нагретых в вакууме и на воздухе (табл. 44). Интересно отметить, что плотность материала, полученного при нагревании в вакууме, практически не отличалась от плотности ферритов, спекавшихся на воздухе.

Рассмотрим формирование твердых фаз в неравновесных условиях. Порошки окислов и ферритов, полученные термическим разложением солей, их смесей или солевых твердых растворов, характеризуются высокой концентрацией неравновесных дефектов и, следовательно, повышенной способностью к спеканию. В каждом отдельном случае необходимо определять условия спекания, приводящие к получению требуемых свойств. Типичным примером могут служить данные, полученные при спекании литий-натриевого феррита состава $\text{Na}_{0.036}\text{Li}_{0.464}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{4+y}$ (табл. 45). С увеличением температуры предварительного отжига максимальные значения плотности и импульсной квадратности достигаются при более высоких температурах спекания. Это свидетельствует об уменьшении активности ферритовых порошков, вызванном усиливающимися процессами отжига неравновесных дефектов.

Из соотношения (197) следует, что даже самое интенсивное измельчение не способно обеспечить полноты спекания без повышения температуры. Вместе с тем увеличение дисперсности приводит к заметному увеличению степени уплотнения, что в свою очередь позволяет избежать высоких температур спекания. Представления об энергетической неоднородности поверхности позволяют заключить, что все факторы, способствующие повышению свободной энергии поверхностных атомов и созданию у них неско-

ТАБЛИЦА 45

Плотность d и импульсная квадратность $\frac{uV_1}{dV_z}$ ферритовых сердечников в зависимости от температуры предварительного обжига порошков и температуры спекания

| Температура спекания, °C | Температура обжига, °C | | | | | | | |
|--------------------------|------------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|
| | 600 | | 700 | | 800 | | 900 | |
| | $d, \text{г/см}^3$ | $\frac{uV_1}{dV_z}$ | $d, \text{г/см}^3$ | $\frac{uV_1}{dV_z}$ | $d, \text{г/см}^3$ | $\frac{uV_1}{dV_z}$ | $d, \text{г/см}^3$ | $\frac{uV_1}{dV_z}$ |
| 1000 | 4,23 | 1,6 | 4,10 | 1,5 | 4,18 | 1,6 | 4,14 | — |
| 1050 | 4,43 | 2,8 | 4,23 | 2,3 | 4,34 | 2,0 | 4,24 | 1,5 |
| 1100 | 4,52 | 6,5* | 4,47 | 5,0 | — | 4,0 | — | 3,5 |
| 1125 | 4,51 | 6,4 | 4,52 | 6,4* | 4,52 | 5,3* | 4,45 | 4,0 |
| 1150 | 4,49 | 5,8 | 4,51 | 6,0 | 4,52 | 5,3* | 4,48 | 4,6* |
| 1175 | 4,48 | 3,8 | 4,49 | 5,7 | 4,48 | 5,0 | 4,41 | 3,8 |
| 1265 | 4,44 | 2,4 | 4,48 | 2,0 | 4,44 | 3,2 | 4,25 | 1,7 |
| 1300 | 4,35 | 1,9 | 4,33 | 1,7 | 4,25 | 2,0 | 4,17 | 1,6 |

* Значения плотности и импульсной квадратности, соответствующие оптимальному сочетанию температуры предварительного обжига порошков и температуры спекания.

пенсированной валентности (например, обжиг в вакууме или в нейтральных средах с минимальным содержанием примесей, введение добавок, образующих при температуре спекания летучие продукты с поверхностными примесями или растворы с искаженной кристаллической решеткой в поверхностных слоях спекаемого материала), приводят к увеличению доли активной поверхности и интенсивному уплотнению.

Прессование порошков, используемое для уплотнения частиц до или в процессе спекания, сопровождается искажением кристаллической решетки зерен, которое обычно связывают с образованием дислокаций. Происходящее при нагревании движение дислокаций приводит к зарождению вакансий, участвующих в диффузионном переносе вещества и увеличивающих скорость спекания, особенно в начальной стадии процесса. Более того, дислокациями, вводимыми в кристаллическую решетку при ее пластической деформации, обусловлены процессы рекристаллизации, ведущей к образованию кристаллитов с неискаженной решеткой за счет деформированных исходных кристаллитов. При высоких давлениях прессования (больших деформациях) рекристаллизация происходит при сравнительно низких температурах и сопровождается образованием значительного числа сравнительно мелких кристаллов. При низких давлениях прессования (малых деформациях) рекристаллизация имеет место лишь при высоких температурах и приводит к появлению крупных кристаллов.

Для получения плотного феррита порошковую прессовку, как правило, нагревают с небольшой скоростью (300—400° C

в час), считая, что медленное удаление связки и невысокая скорость усадки обеспечивают получение наиболее качественного черепка. Вместе с тем предпринимались попытки интенсифицировать спекание, проводя быстрый нагрев. При этом полагали: а) с увеличением скорости нагрева дефектная структура и обусловленная ею повышенная эффективная диффузионная вязкость материала сохранится до более высоких температур, а процессы спекания и рекристаллизации ускорятся; б) сокращение продолжительности нагрева приведет к уменьшению продолжительности всего технологического цикла.

Вместе с тем существует предел увеличения скорости нагрева, обусловленный сравнительно низкой термодиффузией ферритов. Поскольку коэффициент термодиффузии в различных ферритах примерно одинаков (0,005 см²/с), то этот предел обусловлен главным образом размерами порошкообразных прессовок и допустимыми в них температурными градиентами. Для плоских изделий с большой поверхностной площадью справедливо соотношение

$$h = \frac{2\Delta T a}{l^2 - x^2}, \quad (201)$$

где h — скорость поверхностного нагрева; l — толщина пластины; x — расстояние рассматриваемой точки от поверхности; ΔT — разность температур; a — коэффициент термодиффузии.

Для образцов, имеющих форму стержня

$$h = \frac{4\Delta T a}{r^2 - x^2}, \quad (202)$$

где r — радиус, см; x — расстояние по оси от поверхности до рассматриваемой точки внутри стержня.

Из уравнения (201) следует, что скорость поверхностного нагрева необходимо изменить обратно пропорционально квадрату толщины пластинок или радиуса стержня, чтобы получить одинаковый градиент температур между поверхностью и точками, наиболее удаленными от нее. Расчет показывает, что для ферритовой платы толщиной 2 мм градиент температуры не превышает 1° C при скорости нагрева 1200° C в час. Для сохранения того же градиента ферритовые платы толщиной 5 мм следует нагревать со скоростью 200° C в час.

Изменение скорости нагрева позволяет регулировать размер кристаллитов спекаемого феррита. В качестве примера можно привести результаты спекания ферритового порошка состава $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$, полученного термическим разложением твердых растворов солей типа шенитов. Спекание при 1300° C (2 ч на воздухе, после нагрева со скоростями 800, 300 и 50° в час) приводит к образованию керамической структуры со средним размером кристаллитов 1; 5 и 18 мкм соответственно.

Спекание порошков с участием жидкой фазы, интенсифицирующей процесс, представляет интерес, так как при этом можно изме-

нить не только кинетику, но и механизм усадки. Скорость спекания в присутствии жидкой фазы зависит от многих факторов, в том числе от механизма появления и количества жидкой фазы, характера распределения жидкости по поверхности твердых частиц, размера кристаллитов и состояния их поверхности, степени смачивания твердой фазы жидкостью, взаимной растворимости фаз и т. д.

Рассмотрим последовательно возможные элементарные стадии процесса спекания с участием жидкой фазы.

Появление жидкой фазы может быть следствием автономного плавления добавки¹, или так называемого «контактного» плавления добавки в точках соприкосновения с частицами феррита. Жидкая фаза распространяется по поверхности твердых частиц за счет поверхностной диффузии (скорость процесса пропорциональна $t^{1/2}$) или «растекания», т. е. вязкого течения, постепенно уменьшающегося по толщине слоя жидкости ($\sim t^{1/4}$). Образование между частицами жидкой прослойки, играющей роль смазки, облегчает взаимное перемещение частиц, приводящее к уплотнению прессовки. Расчет кинетики процесса затруднен, но с известной степенью приближения можно считать

$$\frac{\Delta V}{V_0} \approx \tau^k, \quad (203)$$

где k — константа.

Если тугоплавкий компонент частично растворим в жидкой фазе, то на следующей стадии спекания основную роль играет процесс растворения—осаждения. При относительно малых количествах расплава в местах контакта частиц могут возникать давления порядка нескольких атмосфер. При этом в местах контактов химический потенциал ионов, образующихся в жидкой фазе при растворении материала частиц, выше их химического потенциала вдали от контактной области, где жидкая прослойка наиболее тонка. Возникновение градиента химического потенциала в жидкой фазе создает поток ионов от места контакта к периферийным областям, где происходит осаждение. Результатом такого процесса является не только сближение центров частиц, но и растворение более мелких кристаллитов и осаждение их на крупных. Очевидно, что лимитирующей стадией процесса будет диффузия, или скорость растворения твердых частиц в жидкой фазе.

На конечной стадии спекания жидкая фаза может обогатиться тугоплавким компонентом и закристаллизоваться. Далее происходит обычное твердофазное спекание.

Наглядным примером влияния различных факторов на керамическую структуру служат данные, приведенные в табл. 46 для гематита и ферритов, синтезированных на его основе. Спе-

¹ При спекании ферритов в ряде случаев используют легкоплавкие ферриты типа Fe_2O_3 ($T_{\text{плавл}} = 820^\circ\text{C}$), V_2O_5 (690°C), B_2O_3 (577°C), CdO (900°C) и др.

ТАБЛИЦА 46

Значения параметров керамических структур, полученных на основе окиси железа с различной предысторией

| Исходное соединение | Продолжительность отжига, ч | Температура прокаливания окиси железа, °C | | | | | |
|---------------------|-----------------------------|---|----------|---------------|----------|---------------|----------|
| | | 400 | | 850 | | 400 | |
| | | $\ln \bar{D}^*$ | σ | $\ln \bar{D}$ | σ | $\ln \bar{D}$ | σ |
| Оксалат | 0 | 0,39 | 0,26 | — | — | 0,40 | 0,18 |
| | 1 | 0,68 | 0,26 | — | — | 0,68 | 0,19 |
| | 2 | — | — | 0,76 | 0,28 | 0,68 | 0,19 |
| Пентакарбонил | 0 | 0,27 | 0,29 | 0,61 | 0,26 | 0,69 | 0,22 |
| | 1 | 0,62 | 0,31 | 0,80 | 0,28 | 0,81 | 0,22 |
| | 2 | 0,91 | 0,28 | 1,20 | 0,29 | 0,92 | 0,23 |
| Нитрат | 0 | 0,34 | 0,19 | — | — | — | — |
| | 1 | 0,48 | 0,18 | — | — | — | — |
| | 2 | 0,56 | 0,19 | — | — | — | — |

| Исходное соединение | Продолжительность отжига, ч | Температура прокаливания окиси железа, °C | | | | | |
|---------------------|-----------------------------|---|----------|---------------|----------|---------------|----------|
| | | 350 | | 400 | | 850 | |
| | | $\ln \bar{D}$ | σ | $\ln \bar{D}$ | σ | $\ln \bar{D}$ | σ |
| Оксалат | 0 | 0,60 | 0,20 | 0,73 | 0,26 | 0,79 | 0,24 |
| | 1 | 0,72 | 0,17 | 0,89 | 0,24 | 0,87 | 0,27 |
| | 2 | 0,87 | 0,17 | 0,87 | 0,24 | 0,91 | 0,27 |
| Пентакарбонил | 0 | 0,73 | 0,27 | 0,61 | 0,25 | 0,77 | 0,26 |
| | 1 | 0,83 | 0,28 | 0,65 | 0,25 | 0,86 | 0,23 |
| | 2 | 0,95 | 0,27 | 0,67 | 0,27 | 0,95 | 0,26 |
| Нитрат | 0 | 0,30 | 0,27 | 0,64 | 0,23 | 0,56 | 0,23 |
| | 1 | 0,54 | 0,25 | 0,76 | 0,19 | 0,70 | 0,22 |
| | 2 | 1,08 | 0,27 | 0,76 | 0,26 | 0,88 | 0,19 |

* Значения \bar{D} приведены в микронах.

кание Fe_2O_3 (колонка 1—4) и $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ (5—8) проводилось при температуре 1250°C , а Li—Mn -феррита при 1190°C * (9—12).

Сравнение микроструктур гематита, полученного из оксалата, нитрата и пентакарбонила железа (см. табл. 46), показывает, что наиболее однородной является керамическая структура «нитратной» окиси железа (среднеквадратичное отклонение σ минимально). Кроме того, она характеризуется очень слабым изменением размера кристаллитов при увеличении продолжительности спекания.

Керамическая структура «оксалатной» окиси железа характеризуется высоким значением σ и более чувствительна к изменению продолжительности спекания.

* Спекание Li—Mn -феррита проводилось в присутствии окиси висмута.

Наконец, для «карбонильной» окиси железа значение σ наибольшее и размер кристаллитов очень чувствителен к продолжительности спекания.

Указанные особенности спекания в целом сохраняются и у литиевого феррита, полученного с использованием окиси железа с различной предысторией. Вместе с тем, как и следовало ожидать, влияние химической предыстории окиси железа на процессы спекания литиевого феррита выражено значительно слабее, чем у чистой окиси железа.

Дальнейшее нивелирование химической и термической предыстории окиси железа наблюдается, когда она выступает в качестве компонента литий-марганцевых ферритов. Это вполне понятно, так как спекание литий-марганцевых ферритов осуществляется в присутствии легкоплавкой добавки Bi_2O_3 , изменяющей, по-видимому, механизм массопереноса при спекании.

12. КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ, ПРОИСХОДЯЩИХ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ ФЕРРИТОВ

Изменение дефектного состояния ферритов и ферритообразующих окислов может быть осуществлено в процессе термической обработки, эффективность которой зависит не только от природы, но и от скорости физико-химических превращений. Указанное обстоятельство пробудило интерес к исследованию кинетики процессов, происходящих в ферритах при изменении температуры и давления кислорода в газовой фазе.

Представим себе, что феррит с полностью сформированной керамической структурой находится в состоянии, изображенном на равновесной диаграмме рис. 79 точкой А. Это состояние отвечает однофазной шпинели при достаточно высокой температуре

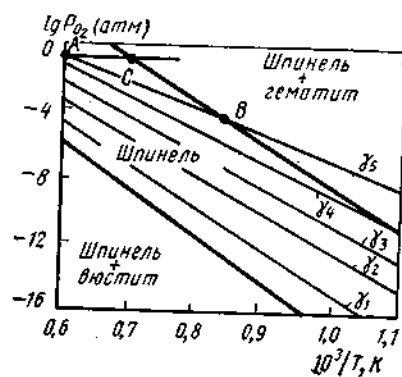


Рис. 79. Схематическая равновесная диаграмма состояния феррита $Me_xMe_yFe_{3-x-y}O_{4+y}$. Жирными линиями указаны границы однофазной шпинели, а тонкими — изоконцентраты, отвечающие различным значениям y .

и некоторой концентрации кислорода, характеризующейся величиной y в формуле $Me_xMe_yFe_{3-x-y}O_{4+y}$.

Переход феррита от температуры, соответствующей состоянию А, к комнатной или близкой к ней может осуществляться двумя принципиально различными способами:

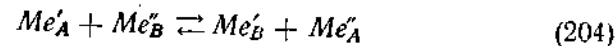
1) охлаждением вдоль изоконцентрат кислорода, при котором состав феррита остается постоянным независимо от скорости охлаждения; 2) охлаждением при постоянном P_{O_2} , сопровождающимся окислением феррита, сначала в пределах однофазной шпинели, а затем вне ее — в двухфазной области.

Хотя охлаждение вдоль изоконцентраты кислорода и не сопровождается изменением состава феррита, в нем происходят следующие процессы: а) перераспределение ионов между подрешетками шпинельной структуры; б) упорядочение ионов в пределах отдельных подрешеток; в) аннигиляция или ассоциация точечных дефектов с образованием кластеров; г) фазовый распад, который может происходить, начиная с точки В на диаграмме состояния (точкой С на рис. 79 обозначена температура распада шпинели при охлаждении на воздухе).

При втором варианте охлаждения ($P_{O_2} = \text{const}$) в ферритах происходят те же процессы. Однако их кинетика в значительной мере зависит от скорости окисления в пределах однофазной шпинели и скорости ее окислительного распада.

Рассмотрим подробнее эти процессы.

При перераспределении ионов между подрешетками заметная степень обращенности шпинельной структуры в зависимости от температуры наблюдалась лишь у медь-, магний-, марганец- и алюминийсодержащих ферритов, для которых энергия атомного разупорядочения по реакции

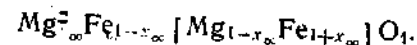


сравнительно невелика. Учитывая это обстоятельство, а также ограниченные возможности магнитного и рентгеновского методов исследования, не следует удивляться, что сведения о кинетике реакций типа (204) весьма ограничены. Для моноферрита магния кинетика перераспределения ионов между подрешетками выражается уравнением

$$\tau \approx -t \ln \left(\frac{x - x_\infty}{x_0 - x_\infty} \right) + \frac{\theta \tau}{T} (x - x_0), \quad (205)$$

где x_0 — атомная доля ионов магния в тетраэдрических положениях решетки в начальный момент ($\tau = 0$); x_∞ — доля ионов магния в тетраэдрических положениях после достижения равновесного распределения; t — постоянная времени; θ — постоянная энергии процессов упорядочения. Эта формула хорошо описывает экспериментальные данные при значениях параметров $t = 5$ ч и $\theta = 10500$ К.

Необходимо подчеркнуть, что время достижения равновесного распределения ионов по подрешеткам не может быть оценено на основании уравнения (205). Поэтому расчет проводят для определенной степени достижения равновесного состояния, задаваемого отношением $(x - x_\infty)/(x_i - x_\infty)$. Величина x_∞ в свою очередь может быть оценена на основании термодинамических соображений. Предположим, что равновесное распределение ионов по подрешеткам в феррите магния описывается формулой



В этом случае константа равновесия реакции типа (204) для феррита магния имеет вид¹

$$K_p = \frac{(1-x_\infty)^2}{x_\infty(1+x_\infty)}.$$

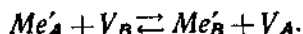
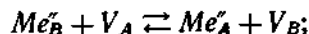
Кроме того, в общем виде (см. раздел 5) температурная зависимость величины K_p дается выражением

$$\ln K_p = A - B/T. \quad (206)$$

Таким образом, процесс перераспределения ионов по подрешеткам может быть описан совокупностью термодинамических и кинетических параметров. Определение эмпирических коэффициентов A и B в уравнении (206) позволяет оценить константу равновесия процесса (204) при температуре T . Это в свою очередь позволяет рассчитать долю ионов магния в тетраэдрических узлах после достижения равновесного распределения и использовать полученные величины в уравнении (205).

Очевидно, что уравнение типа (205) может быть использовано для определения параметров процесса в других системах. В этом случае необходима предварительная экспериментальная оценка величин t и θ . Отметим, что наряду с выражением типа (205) можно использовать и другие эмпирические уравнения, описывающие процесс.

Эксперименты показывают, что перераспределение ионов по подрешеткам может происходить по вакансионному механизму благодаря процессам типа:



Следовательно, изменение нестехиометрии ферритов существенно влияет на скорость процессов. Так, для ферритов-алюминатов никеля состава $Ni_{1-x}Al_xFe_{2-2x}O_{4-y}$ константа скорости перераспределения ионов по подрешеткам

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

имеет значения частотного фактора $k_0 = 6,5 \cdot 10^7$; $3,6 \cdot 10^7$; $4,8 \cdot 10^6$; $1,0 \cdot 10^4$ с⁻¹ при $\varepsilon = -0,02$; $0,00$; $+0,02$; $+0,04$ соответственно.

Как и следовало ожидать, увеличение ε , отвечающее уменьшению числа катионных вакансий, сопровождается понижением частотного фактора, т. е. понижением вероятности протекания процесса.

Упорядочение ионов в пределах отдельных подрешеток — процесс, наиболее характерный для ферритов со структурой шпинели. Возможны следующие типы упорядочения:

а) порядок 1 : 1 в октаэдрической подрешетке (реализуется в магнетите $Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4$ при $T < 120$ К, причем в результате упорядочения, которое носит электронный характер, кубическая решетка превращается в орторомбическую);

б) порядок 1 : 3 в октаэдрической подрешетке (имеет место в феррите лития $Fe^{3+}[Fe^{2+}_3Li^{+}_3]O_4$ при $T < 1020$ К);

в) порядок 1 : 5 в октаэдрической подрешетке (возникает в γ -окиси железа как следствие упорядочения вакансий и ионов $Fe^{3+} - Fe^{3+}[Fe^{2+}_5V_{1/3}]O_4$, причем образуется решетка с отношением осей $c/a = 3$);

г) порядок 1 : 1 в тетраэдрической А-подрешетке (реализуется в ферритохромите лития $Li_{0,5}Fe_{0,5}[Cr_2]O_4$).

Наибольший интерес с практической точки зрения представляет образование и разрушение сверхструктуры у литийсодержащих ферритов. На рис. 80 представлены кинетические кривые коэффициента дальнего порядка феррита лития $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$, вычисленного как отношение интегральных интенсивностей сверхструктурной (210) и структурной (220) линий.

На всех кривых наблюдается участок быстрого нарастания, за которым следует стадия быстрого насыщения. Достижаемые значения коэффициентов упорядочения далеки от равновесных, что свидетельствует о чрезвычайно медленном развитии процесса на стадии насыщения. Экспериментальные данные объясняются на основе модели, предполагающей, что процесс упорядочения в феррите, как и у сплавов, протекает в две стадии, первая из которых (быстрая) характеризуется возникновением и ростом зародышей упорядоченной фазы, а вторая (медленная) — коалесценцией образующихся доменов после их столкновения. При этом считают, что равновесная степень порядка внутри доменов устанавливается быстрее, чем реализуется первая стадия. Установлено, что энергия активации роста зародышей (быстрая стадия процесса) составляет 23 ± 2 ккал/моль. Полагая, что скорость коалесцентного роста доменов сверхструктуры, как и скорость рекристаллизации зерен, пропорциональна разности свободных энергий начального и конечного состояния, т. е. $dL/dt = A\Delta F$, а $\Delta F \sim L^{-1}$, находят, что рост блоков во времени выражается степенной функцией. Для феррита лития эта функция имеет следующий вид:

$$L = L_0 + \text{const} \exp\left(-\frac{dQ}{RT}\right) \tau^\alpha, \quad (207)$$

где L_0 — средний размер домена сверхструктуры до начала коалесценции.

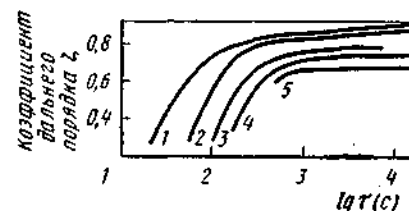


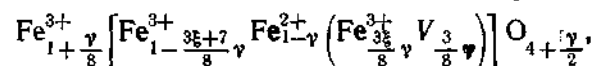
Рис. 80. Кинетика формирования сверхструктуры в феррите лития, закаленном в воде с 927° С и нагреваемом изотермически при температуре, °С: 1 — 920; 2 — 860; 3 — 790; 4 — 760; 5 — 720

¹Выражение для константы равновесия записано в приближении, что коэффициенты активности ионов магния и железа в обеих подрешетках равны единице.

Из эксперимента следует, что в уравнении (207) $\alpha = 0,25$, а энергия активации коалесцентного роста $\alpha Q = 16$ ккал/моль.

Необходимо отметить, что скорость упорядочения сильно зависит от химической предыстории феррита лития и его нестехиометрии по кислороду. Так, в зависимости от характера окиси железа, использованной при синтезе феррита лития, степень упорядочения образцов, закаливаемых с высоких температур (800—1200° С), изменяется в широких пределах. Для феррита лития, при синтезе которого использовали окись железа, полученную разложением соли Мора, разупорядоченное состояние не удавалось сохранить даже при закалке в жидкий азот (во всех случаях $\eta > 0,8$). Для образцов феррита лития, полученного с использованием оксидной окиси железа, в тех же условиях закалки были достигнуты значения $\eta \leq 0,4$. Различия в скорости упорядочения свидетельствует об активном влиянии дислокаций, плотность которых обусловлена химической предысторией материала. Влияние кислородной нестехиометрии феррита лития на скорость упорядочения иллюстрируется данными, показывающими, что для образцов состава $\text{Li}_{0,5-0,6}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_{4-\gamma}$ и $\text{Li}_{0,5-0,6}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_{4-\gamma}^*$, скорости начальной стадии процесса заметно отличаются. У образца $\text{Li}_{0,5-0,6}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_{4-0,03}$, (доминирующие дефекты решетки — внедренные катионы) зародыши упорядоченной фазы растут медленнее, чем у образца $\text{Li}_{0,5-0,6}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_{4-0,01}$ (доминирующие дефекты — катионные вакансии в октаэдрической подрешетке).

Температура структурного упорядочения в магнетите зависит от концентрации катионных вакансий в октаэдрических узлах решетки, что связывают с образованием ассоциатов («вакансии — ионы Fe^{3+} »), исключая связанных ионы Fe^{3+} из электронного обмена. Состав магнетита может быть выражен формулой



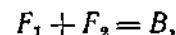
где γ — отклонение от стехиометрии.

Существование комплексов ($V - \xi\text{Fe}^{3+}$), где $\xi = 7,3$, подтверждается данными γ -спектроскопии.

Антиструктурные дефекты типа ионов, занимающих нехарактерные им кристаллографические позиции, не являются единственным типом точечных дефектов в ферритах. Известно, что ферритам магния и лития свойственно разупорядочение типа Френкеля, а ферритам меди и никеля — разупорядочение типа Шотки. Поэтому целесообразно рассмотреть процессы аннигиляции точечных дефектов в более общем виде.

* Коэффициент δ отражает возможную потерю лития при синтезе и обжиге исходных препаратов, взятых в строго стехиометрических соотношениях. Абсолютную величину коэффициента нельзя оценить количественно, так как изменение состава лежит в пределах погрешности наиболее точных методов анализа.

Предположим, что доминирующие дефекты решетки аннигилируют по реакции:



где F_1 и F_2 — дефекты типа Френкеля; B — атом в регулярном узле решетки. Если концентрацию дефектов обозначить символами C_{F_1} и C_{F_2} , то, очевидно, $C_{F_1} \approx C_{F_2} \approx C_F$, а скорость изменения дефектов во времени выражается уравнением:

$$\frac{dC_{F_1}}{dt} = \frac{dC_{F_2}}{dt} = -k_1 C_{F_1} C_{F_2} + k_2 C_B, \quad (208)$$

где C_B — концентрация атомов B в регулярных узлах решетки.

Учитывая, что степень разупорядоченности в подавляющем большинстве случаев мала, можно полагать $C_B = \text{const}$.

Из уравнения (208) следует

$$\frac{dC_F}{dt} = -k_1 (C_F^2 - C^2), \quad (209)$$

где C_∞ — равновесная концентрация дефектов типа Френкеля; k_1 — константа скорости процесса аннигиляции дефектов.

Величину k_1 можно оценить для двух крайних случаев.

1. Если электростатическая энергия взаимодействия между дефектами мала по сравнению с величиной kT , т. е.

$$\frac{e_1 e_2}{\epsilon \epsilon_0 r_{1-2}} \ll kT, \quad (210)$$

то можно показать, что

$$k_1 = 4\pi a (D_1 + D_2) N_L, \quad (211)$$

где D_1 и D_2 — коэффициенты диффузии дефектов; a — наименьшее расстояние между дефектами; N_L — число Лошмидта.

При $\epsilon = 10$ и $T = 500$ К неравенство (210) выполняется, если расстояние между дефектами $r_{1-2} > 400$ Å, что соответствует концентрации дефектов $< 10^{-6}$.

2. Если электростатическая энергия взаимодействия между дефектами велика по сравнению с величиной kT , т. е.

$$\frac{e_1 e_2}{\epsilon \epsilon_0 r_{1-2}} \gg kT,$$

то

$$k_1 = 4\pi (D_1 + D_2) N_L \frac{e_1 e_2}{\epsilon \epsilon_0 kT}. \quad (212)$$

Интегрируя уравнение (209), получаем соотношение, описывающее кинетику аннигиляции дефектов:

$$\ln \frac{C_0 - C_\infty}{C_0 + C_\infty} \frac{C_F + C_\infty}{C_F - C_\infty} = 2C_\infty k_1 \tau, \quad (213)$$

где C_0 — концентрация дефектов в начальный момент времени $\tau = 0$.

Целесообразно рассмотреть различные фазы процесса аннигиляции:

1) для начальной фазы процесса $C_0 \gg C_\infty$; полагая $C_F = \gamma C_\infty$, из уравнения (213) получаем

$$\frac{1+\gamma}{1-\gamma} = \exp[2C_\infty k_1 \tau],$$

откуда для достаточно больших значений τ имеем $\gamma \approx 1$ и

$$1 - \gamma = 2 \exp[-2C_\infty k_1 \tau];$$

следовательно, время релаксации

$$\tau = \frac{1}{2C_\infty k_1}; \quad (214)$$

2) для конечной стадии процесса $C_0 \approx C_\infty$; можно показать, что с точностью до постоянного множителя время релаксации выражается уравнением (214). Используя уравнения (211) и (212), а также соотношение Нернста—Эйнштейна

$$\mu_i = F^2 \frac{C_i D_i}{RT}$$

можно оценить время релаксации τ из легко измеряемых величин, какими являются число переноса t_i и общая проводимость кристалла σ

$$\tau = \frac{F^2}{8\pi a t_i \sigma N_L R T}; \quad \tau = \frac{e e_0}{8\pi t_i \sigma}.$$

Перейдем к вопросу о кинетике ассоциации дефектов с образованием кластеров. Примером такой ассоциации является формирование сверхструктуры, рассмотренной выше. Ассоциация точечных дефектов, по-видимому, весьма характерна для ферритов и всегда предшествует фазовому переходу или фазовому распаду. Характерным примером является поведение марганецсодержащих ферритов со структурой шпинели и граната, ванадата и хромита железа. В марганецсодержащих ферритах с избытком кислорода доказано существование парных взаимодействий $Mn^{3+}-Mn^{3+}$, которые при понижении температуры становятся зародышами сначала микро-, а затем макрокластеров с тетрагональной структурой. Примечательно, что микрокластеры очень плохо взаимодействуют с кубической матрицей.

Состав кристалла, равновесного газовой фазе, можно выразить уравнением:

$$f(P) = A \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) \exp(-E_a - 2\theta E_{aa}/kT),$$

где P — давление летучего компонента кристалла; θ — мольная доля дефектов; E_a — энергия образования простых дефектов в кристалле; E_{aa} — средняя энергия парных взаимодействий дефектов.

Легко показать, что при $T < T_c$, где $T_c = -E_{aa}/2k$, кооперативное взаимодействие между дефектами ведет к образованию новой фазы. При $T > T_c$ тепловая энергия препятствует агрегации дефектов, однако последняя имеет место. На рис. 81 показана зависимость относительного числа дефектов, вовлеченных в ассоциаты и в кластеры в зависимости от P и T . Нижняя граница заштрихованной области соответствует малой величине E_{aa} , а верхняя — достаточно большой. Легко видеть, что и при $T > T_c$ значительная доля точечных дефектов входит в ассоциаты. Процесс образования ассоциатов из монодефектов нетрудно описать в рамках обычных диффузионных представлений. Значительно труднее представить себе агрегацию изолированных ассоциатов. Действительно, у вюстита даже простейший ассоциат, состоящий из двух вакансий атома в междоузлии, не может перемещаться через решетку как единое целое. Поэтому для диффузии ассоциатов к растущему кластеру требуется их предварительная диссоциация на монодефекты. При невысоких температурах термодинамически стабильной является система, преимущественно состоящая из ассоциатов, а кинетически выгодны монодефекты.

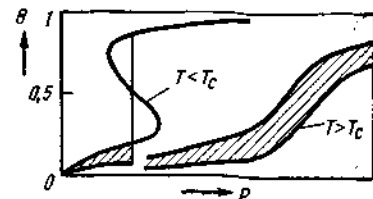


Рис. 81. Доля точечных дефектов, связанных в ассоциаты и кластеры, как функция давления при температурах ниже и выше критической

Вернемся к равновесной диаграмме $T-P-\gamma$, изображенной на рис. 79. Когда в процессе охлаждения образца ($P_0 = \text{const}$)*, первоначально находящегося в состоянии А, будет достигнута фазовая граница С, однофазная шпинель станет термодинамически нестабильной. Тем не менее, в точке С, как правило, не происходит фазового распада. Ему должен предшествовать процесс зародышеобразования новой фазы, например $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, возможной при наличии пересыщения в системе. Так как степень пересыщения возрастает с понижением температуры, то следует ожидать оптимальной для каждой системы температуры зародышеобразования. Так, для железо-магнитоной шпинели оптимальная температура зародышеобразования настолько низка, что при этой температуре не происходит заметного роста новой фазы.

Указанный вывод был сделан на основе следующего наблюдения: механически гомогенизированная смесь MgFe_2O_4 и Fe_2O_3 (мольное отношение 3 : 1) нагревалась до 1300°C , а затем со скоростью $1000^\circ\text{C}/\text{ч}$ охлаждалась до комнатной температуры. В продукте не обнаружено присутствия $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, хотя в соответствии с равновесной диаграммой феррит магния не растворяет заметных

* К сожалению, в литературе совершенно отсутствуют сведения о кинетике и механизме фазового распада при охлаждении феррита вдоль изоконцентрации кислорода ($\gamma = \text{const}$).

количеств гематита. В другом опыте та же смесь MgFe_2O_4 и Fe_2O_3 после нагрева до 1300°C охлаждалась до 700°C и выдерживалась при этой температуре. После 2 и 4 ч отжига в продукте обнаружили $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в количестве, составлявшем соответственно 2 и 8% от введенного в исходную смесь. То, что стадия распада лимитируется скоростью зародышеобразования новой фазы, следует из следующих экспериментов. У образцов, нагретых до 1300°C , охлажденных до комнатной температуры, а затем отожженных при 700°C в течение 2 и 48 ч обнаруживают выделения $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в количестве 30 и 70% соответственно. Это показывает, что зародышеобразование идет намного быстрее при температуре ниже 700°C . Наконец,

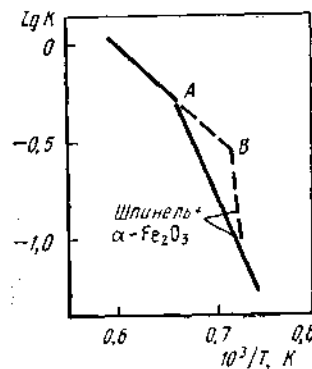


Рис. 82. Зависимость константы окислительно-восстановительного равновесия $\text{Fe}^{3+} + \frac{1}{2}\text{V} + \frac{1}{2}\text{O}^{2-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ от обратного значения температуры

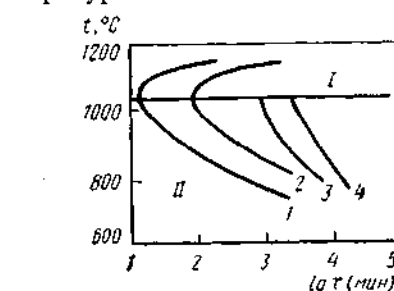
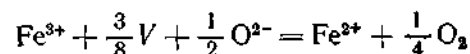


Рис. 83. Зависимость степени окисления MnFe_2O_4 от температуры и продолжительности нагрева на воздухе: I — область однофазной шпинели; II — двухфазная область: шпинель + продукт окисления; 1—4 — степень окисления феррита равна 2, 7, 20 и 33% соответственно

у образца, охлажденного с 1300 до 700°C , выдержанного при этой температуре 2 ч, закаленного до комнатной температуры и опять отожженного при 700°C , обнаружено лишь 2% от общего количества введенного гематита. Этот опыт показывает, что при оптимальной температуре скорость зародышеобразования очень мала.

Высокая устойчивость однофазной шпинели, находящейся в метастабильном состоянии, подтверждается термогравиметрическими экспериментами. На рис. 82 изображена зависимость константы окислительно-восстановительного процесса



от обратного значения температуры, полученная для образца исходного состава $\text{MgFe}_2\text{O}_4 : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1 : 1$. Легко видеть, что с увеличением температуры значение K монотонно возрастает (сплошная линия), и в точке A кривая претерпевает излом. Эта точка отвечает полному растворению в феррите магния окиси железа и продуктов ее диссоциации. Примечательно, что при

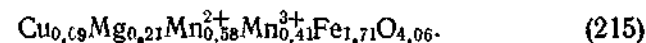
охлаждении образующейся однофазной шпинели фазовый распад ее происходит не в точке A, а в точке B, отвечающей более низкой температуре и указывающей на существование широкой области метастабильности. Для образцов различного состава прямолинейные участки кривых $\lg K = f(1/T)$ совпадают (см. рис. 82), а склонность к пересыщению увеличивается по мере увеличения концентрации Fe_2O_3 в шпинели. Высокая устойчивость метастабильного состояния дает возможность предложить ферритовые композиции со значительным избытком Fe_2O_3 в качестве магнитных материалов с ППГ.

Механизм перехода: стабильная однофазная шпинель \rightarrow метастабильная однофазная шпинель \rightarrow двухфазное состояние (шпинель + $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) практически не изучен, хотя знание его могло бы в значительной мере способствовать выяснению природы квадратности петли гистерезиса.

Нет сомнения, что в переходе от однофазного состояния к двухфазному важнейшую роль играет взаимодействие дефектов, образующихся во все больших количествах в процессе окисления.

На рис. 83 представлены данные по кинетике окисления моноферрита марганца в пределах однофазной и двухфазной областей. Каждая кривая соответствует определенной степени окисления, выраженной в процентах. Примечательно, что скорость окисления возрастает во времени, особенно при низких температурах. Такое явление наблюдалось ранее в металлических системах и объяснялось двустадийным механизмом реакции — медленным зародышеобразованием и достаточно быстрым ростом кристаллов новой фазы. Начальные участки кривых окисления хорошо описываются параболическим законом, что свидетельствует в пользу диффузионного механизма роста самих зародышей. Энергия активации процесса окисления в двухфазной области составляет 27 ккал/моль, что в пределах погрешности эксперимента совпадает с энергией активации процесса окисления магнетита. Установлено также, что скорость окисления феррита марганца, особенно в начальной стадии, сильно зависит от давления кислорода в газовой фазе. При температуре 900°C эффект изменения давления кислорода на скорость реакции окисления может быть выражен уравнением $k = k_0 p_{\text{O}_2}^{1/4}$.

Дополнительная информация об особенностях кинетики окисления марганецсодержащих ферритов была получена при исследовании образца состава



Установлено, что окисление при $T < 400^\circ\text{C}$ не сопровождается выделением второй фазы даже в результате длительного отжига. Окисление при 500°C на начальной стадии процесса (первые 30 мин) протекает без выделения второй фазы. При 600°C вторую фазу обнаруживают уже после двухминутного нагрева. При более

высоких температурах момент выделения второй фазы совпадает с началом окисления. Максимальная степень окисления соответствует температуре 500° С. Исследование образца (215) показало, что окисление в пределах однофазной шпинели и после выделения второй фазы описывается параболическим законом с энергией активации, равной 41 и 27 ккал/моль соответственно.

Интересно отметить высокую скорость окисления шпинели и выделения гематита в образцах $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ при $x < 1$. Если шпинель состава $\text{Me}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+y}$ при $x < 1$ и довольно больших значениях y быстро охладить в неокисляющей среде, а затем снова нагреть на воздухе, то наблюдается высокая скорость окисления уже при 300—400° С.

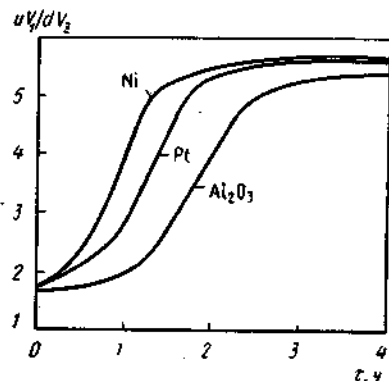


Рис. 84. Зависимость импульсной квадратности uV/dV_2 от времени выдержки при 900° С на различных подложках для сердечников из литий-натриевого феррита состава $\text{Na}_{0,038}\text{Li}_{0,464}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_{4+y}$ ($P_{\text{O}_2} = 1$ атм)

В заключение отметим, что скорость окисления ферритов в пределах гомогенной шпинельной структуры можно регулировать в широких пределах, создавая контакт с различными по химической природе материалами, используемыми в качестве подложек, тиглей и пр. Например, для получения высоких значений импульсной квадратности литий-натриевого феррита состава $\text{Na}_{0,038}\text{Li}_{0,464}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_{4+y}$ после спекания образцов проводят дополнительную термическую обработку при температурах 900—800° С в

газовых средах с высоким парциальным давлением кислорода. Если при термообработке ферритовые сердечники находятся на подложках из различных материалов, последние оказывают активное влияние на кинетику окисления (рис. 84). Это, по-видимому, объясняется изменением концентрации электронов в граничных слоях феррита и, следовательно, ускорением или замедлением хемосорбции кислорода, являющейся одной из стадий процесса окисления.

13. МИКРОКОМПОНЕНТЫ И МИКРОПРИМЕСИ В ФЕРРИТАХ

Некоторые окислы, присутствующие в ферритах или ферритообразующих реагентах в малых количествах, существенно влияют на свойства. Принято различать две категории добавок: микрокомпоненты и микропримеси.

Микрокомпонентами называются такие окислы (или соли этих элементов), которые специально вводят в исходную смесь в количестве 0,1—3,0% (мол.), чтобы воздействовать на процессы ферритообразования, спекания и повлиять на магнитные и электрические параметры ферритов.

Микропримеси, напротив, являются нежелательными загрязнениями, наличие которых определяется технологическими условиями получения и очистки исходных окислов. Обычно химическая природа, количество и характер распределения примеси по объему неизвестны. Некоторые примеси могут появиться в материале на той или иной технологической стадии приготовления ферритового порошка (помол, введение пластификатора и пр.).

Подчеркнем, что деление веществ на микрокомпоненты и микропримеси чисто условно, поскольку одни и те же вещества могут выступать и в одной и в другой роли. Например, добавки Bi_2O_3 [~0,5% (по массе)], специально вводимые в ферритовую шихту, создают благоприятные условия для получения высокоплотных ферритов с мелкозернистой керамической структурой при относительно невысоких температурах спекания. Поэтому трехокись висмута в указанных количествах выступает в качестве микрокомпонента. Вместе с тем значительно меньшие количества Bi_2O_3 [0,05—0,005% (по массе)] не могут обеспечить равномерного спекания ферритовых изделий, а случайное присутствие указанных количеств Bi_2O_3 при повышенных температурах благоприятствует локальной рекристаллизации, что приводит к резкому ухудшению однородности кристаллической структуры и связанных с ней структурно-чувствительных свойств (коэффициента квадратности петли гистерезиса, механической прочности и др.). Очевидно, что в этом случае Bi_2O_3 — нежелательная микропримесь.

Рассмотрим вначале некоторые аспекты получения ферритов, содержащих микропримеси.

Наиболее простой метод введения микрокомпонентов в ферритовую композицию — смешение с другими окислами при механической гомогенизации ферритообразующих компонентов. Этот прием, естественно, обладает всеми недостатками, присущими керамической технологии. Более того, неоднородность распределения микрокомпонента значительно превышает таковую для макрокомпонента. При мольном соотношении микро- и макрокомпонентов, равном 1 : 1000, относительная одинаковая однородность распределения может быть достигнута, если размер частиц микрокомпонента уменьшен на два порядка в сравнении с макрокомпонентом, что, естественно, нереально сделать. Неопределенность распределения микрокомпонента, влияющего на электромагнитные параметры, — основная причина невоспроизводимости свойств ферритов. В качестве примера можно привести получение ферритовых элементов памяти, термостабильность которых повышают благодаря введению микроколичеств CoO [0,1—0,3%/(мол.)]. Очевидно, что термостабильность однозначно связана с характером распределения ионов Co^{2+} в феррите.

Для однородного распределения микрокомпонентов целесообразно использовать методы химической гомогенизации (см. раздел 1), применяя как одновременную гомогенизацию всех ферритообразующих компонентов, так и распределение микрокомпонентов

в одном из макрореагентов. Например, воспроизводимость электромагнитных параметров ферритовых элементов памяти была улучшена при использовании окиси железа, предварительно легированной CoO .

В разделе 2 были рассмотрены основные методы обнаружения остаточной химической неоднородности; некоторые из них (например, рентгенолокальный анализ, активационный анализ) можно с успехом использовать для анализа однородности распределения микрокомпонентов. Особенно перспективен быстро развивающийся метод рентгенолокального анализа, применимый для определения содержания практически всех химических элементов (за исключением наиболее легких элементов периодической таблицы).

Однако информация, получаемая методом рентгенолокального анализа, относится к довольно большим участкам поверхности ($\varnothing \approx 1 \text{ мкм}$) и в связи с потребностью определить характер распределения микрокомпонентов на атомном уровне разрабатываются косвенные методы, чувствительные к изменению атомного или электронного строения кристалла. К их числу относятся широко используемые методы электропроводности и термо-э. д. с.

Введение гетеровалентной добавки в кристалл обычно вызывает образование дополнительных электронных дефектов (электронов или дырок). Однако изменение концентрации электронных дефектов существенно зависит от характера распределения добавки в кристаллической решетке основного вещества. Можно предположить два гипотетических предельных способа распределения микрокомпонентов в матрице основного вещества:

1. Все m атомов добавки F локализованы в виде кластера $mF \rightarrow (F)_m^*$. При этом независимо от того, проявляет ли кластер $(F)_m$ донорные или акцепторные свойства, собственная концентрация электронных дефектов практически не изменяется, так как квазихимические процессы $(F)_m^* \rightleftharpoons (F)_m + e^-$ и $(F)_m^* \rightleftharpoons (F)_m + h^+$ практически не приводят к увеличению концентрации свободных носителей тока ($n \ll m$ или $p \ll m$)¹.

2. Все m атомов добавки F распределены в кристаллической решетке вещества в виде монодефектов. В этом случае квазихимические реакции ионизации $mF^* \rightleftharpoons mF + me^-$ и $mF^* \rightleftharpoons mF + mh^+$ указывают на значительное повышение концентрации свободных носителей ($p \approx m$ или $n \approx m$) за счет легирования.

Очевидно, что в реальном легированном кристалле может быть реализовано большое число микросостояний, заключенных между двумя рассмотренными. При этом сравнительный анализ результатов измерений электрических свойств легированных материалов позволяет выявить относительный характер распределения микрокомпонентов.

¹ Ограничимся рассмотрением простейшего случая, отвечающего однократной ионизации точечных дефектов.

На рис. 85 приведена зависимость $\lg \rho = f(1/T)$ для образцов гематита, легированных одинаковым количеством оксида лития. Легко видеть, что температура перехода от примесной (низкотемпературная область) к собственной проводимости (высокотемпературная область) в значительной степени определяется однородностью распределения Li_2O в кристаллической решетке гематита. Аналогичный вывод можно сделать на основании данных рис. 86.

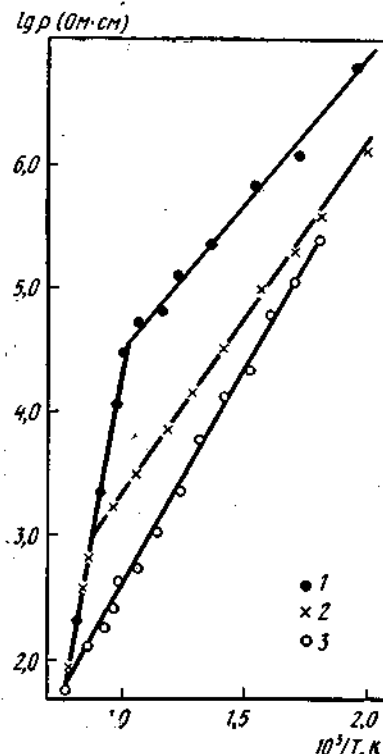


Рис. 85. Зависимость $\lg \rho = f(1/T)$ для образцов гематита, легированных окисью лития $\text{Li}_{0.02}\text{Fe}_{1.98}\text{O}_{3\pm\delta}$:

1 — минимальная скорость криохимической кристаллизации, приводящая к неоднородному распределению Li_2O в Fe_2O_3 ; 2 — промежуточная скорость кристаллизации; 3 — максимальная скорость кристаллизации

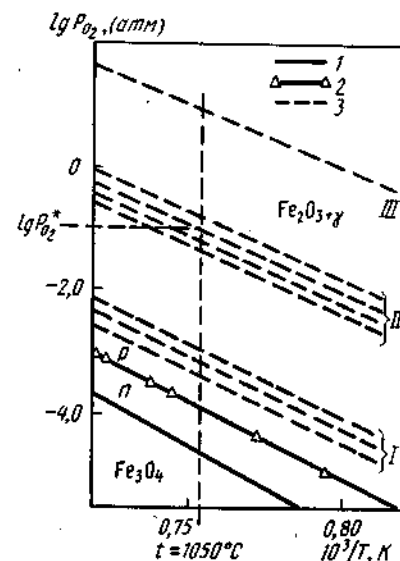


Рис. 86. Часть фазовой диаграммы состояния системы $\text{Fe}-\text{O}$ в области существования однофазного гематита:

1 — равновесная смесь гематит-магнетит; 2 — термодинамическая область $n-p$ -перехода в Fe_2O_3 ; 3 — область $n-p$ -перехода для гематита, легированного 1% (мол.) Li_2O (переход $I \rightarrow II \rightarrow III$ отвечает повышению однородности распределения легирующей присадки)

Смещение области $n-p$ -перехода для образцов $\text{Li}_{0.02}\text{Fe}_{1.98}\text{O}_{3\pm\delta}$ (чем значительней эффект, тем однородней распределение Li_2O в решетке гематита) позволяет выявить преимущества использования того или иного метода гомогенизации микрокомпонентов.

Рассмотренные примеры подтверждают зависимость электрических свойств легированных материалов от характера распределения в них микрокомпонента. Очевидно, что и другие структурно чувствительные свойства зависят не только от концентрации добавки, но и от характера ее распределения. В связи с этим необходимо с большой осторожностью подходить к синтезу мате-

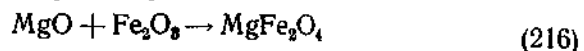
риалов, свойства которых определяются легирующими микрокомпонентами.

С точки зрения характера взаимодействия с основным веществом микрокомпоненты целесообразно разделить на три категории: а) полностью растворимые в кристаллической решетке феррита; б) нерастворимые в решетке феррита, но легкоплавкие и растворяющиеся феррит в своем расплаве; в) нерастворимые в решетке феррита и не образующие жидкой фазы в условиях твердофазных процессов.

Очевидно, что микрокомпоненты первой группы влияют на твердофазные процессы главным образом за счет изменения концентраций вакансий в тех или других подрешетках. Микрокомпоненты второй группы интенсифицируют процессы вследствие ускорения диффузии в присутствии жидкой фазы. Наконец, микрокомпоненты последней группы снижают роль поверхностных явлений, замедляя тем самым и ферритообразование, и спекание.

Микрокомпоненты, относящиеся к первой группе, не оказывают существенного влияния на процесс ферритообразования из активных окислов, который проводят, как правило, при температурах порядка 700—900°С. В этих условиях влияние точечных дефектов (как собственных, так и примесных) минимально. Основную роль в процессе ферритообразования играют площадь контакта между реагирующими окислами, свободная поверхность реагентов и продуктов реакции, а также другие протяженные дефекты.

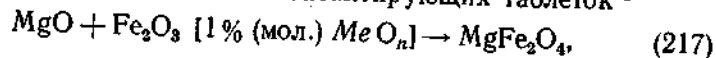
С этой точки зрения значительный интерес представляет вторая группа легкоплавких добавок, позволяющих значительно интенсифицировать процесс. На рис. 87 приведена зависимость степени превращения α в твердофазной реакции



в присутствии различных количеств легкоплавкой добавки Bi_2O_3 [0; 0,5; 1,0 и 2,0% (мол.)] при температуре 1000°С. Легко видеть, что степень ферритизации в исходной смеси гематита с окисью магния при $\tau = 3$ ч не превышает 75%. Присутствие в смеси 1% Bi_2O_3 позволяет в тех же случаях осуществить реакцию ферритообразования практически полностью. Введение в реакционную смесь 2% (мол.) Bi_2O_3 сокращает время полного превращения до 1 ч.

Аналогичные результаты были получены при исследовании влияния микрокомпонентов на ферритообразование в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{MnCO}_3$. Введение в реакционную смесь легкоплавких добавок B_2O_3 , V_2O_5 , Bi_2O_3 и CdO значительно увеличивало скорость твердофазного взаимодействия. Было установлено, что причиной такого ускорения процесса являлись: 1) заметное уплотнение порошкообразной прессовки в присутствии жидкой фазы, что приводило к значительному увеличению площади контактов между частицами исходных окислов и 2) повышение диффузионной подвижности ионов по поверхности кристаллов.

Напротив, нерастворимые в решетке феррита и не образующие жидкой фазы микрокомпоненты значительно замедляют процессы ферритообразования. Исследование реакционной зоны, образующейся при взаимодействии контактирующих таблеток¹



показало, что легирующие оксиды MeO_n , нерастворимые в решетке шпинели, выделяются на границе легированный гематит—феррит в виде самостоятельной фазы. Например, на рис. 88 показано распределение легирующей

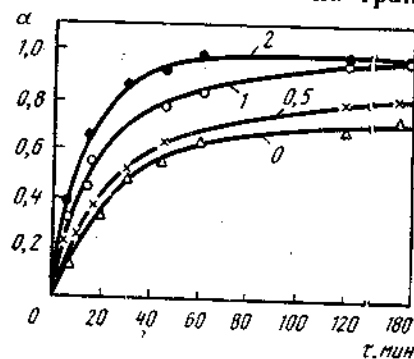


Рис. 87. Зависимость степени превращения α от продолжительности процесса τ при 1000°С ($\text{MgO} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1 : 1$). Цифры на кривых — добавка Bi_2O_3 , % (мол.)

присадки Y_2O_3 в реакционной зоне системы $\text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (легированный 1% (мол.) Y_2O_3). Данные рентгенолокального анализа показывают, что Y_2O_3 локализуется на границе раздела легированный гематит—феррит. Это нарушает непосредственный контакт между реагентами и снижает скорость процесса: во всех случаях, когда легирующая добавка концентрировалась на фазовой границе, толщина шпинельного слоя уменьшалась в 1,5—2 раза.

Дополнительные сведения о влиянии микрокомпонентов на процесс ферритообразования были получены при анализе реакции (216) и (217) с использованием обобщенной кинетической модели (табл. 47). Наиболее интересная информация может быть получена сравнением величины среднеквадратичных отклонений σ , характеризующих однородность протекания твердофазного процесса в объеме порошкообразной прессовки. Примечательно, что максимальная однородность процесса достигается при использовании гематита, легированного окисью магния. Напротив, присутствие в гематите окислов щелочных элементов крайне нежелательно (величины σ приобретают максимальные значения —

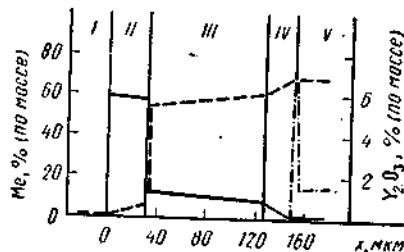


Рис. 88. Изменение концентрации Mg (—), Fe (---) и Y (---) вдоль направления, перпендикулярного первоначальной поверхности раздела фаз ($t = 1200^\circ\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 0,21$ атм, $\tau = 34$ ч): I — слой чистого оксида магния; II — слой MgO , легированный окисью железа; III — шпинельный продукт реакции; IV — слой гематита, легированный окисью магния; V — слой исходного гематита, легированного Y_2O_3 .

¹ Исходные образцы легированного гематита были получены методом распылительной сушки азотнокислых растворов.

ТАБЛИЦА 47

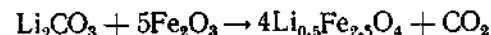
Результаты исследования реакций взаимодействия MgO с легированным гематитом, обработанные по обобщенной кинетической модели

| Легировующая присадка [1% (ат.)] | Температура реакции, °C | $\ln \bar{k}$ | σ | Легировующая присадка [1% (ат.)] | Температура реакции, °C | $\ln \bar{k}$ | σ |
|----------------------------------|-------------------------|---------------|----------|-----------------------------------|-------------------------|---------------|----------|
| Li ₂ O | 1000 | -5,50 | 1,59 | Al ₂ O ₃ | 1000 | -4,89 | 1,02 |
| | 900 | -6,40 | 2,45 | | 900 | -6,19 | 1,24 |
| | 800 | — | 6,15 | | 800 | -7,52 | 1,77 |
| Na ₂ O | 1000 | -5,84 | 1,60 | GeO ₂ | 1000 | -4,41 | 1,00 |
| | 900 | -6,46 | 2,01 | | 900 | -5,96 | 1,48 |
| | 800 | -6,81 | 2,58 | | 800 | -7,71 | 1,28 |
| MgO | 1000 | -4,32 | 0,72 | Гематит без легировующей присадки | 1000 | -5,04 | 1,14 |
| | 900 | -5,56 | 1,30 | | 900 | -6,03 | 1,29 |
| | 800 | -6,87 | 1,44 | | 800 | -7,28 | 1,48 |

процесс ферритизации становится крайне неоднородным по объему смеси).

Данные табл. 47 свидетельствуют о необходимости тщательной очистки гематита от окислов щелочных элементов при синтезе магний-, марганец-, никель-, цинк-содержащих ферритов. Вместе с тем предварительные легирования реагентов малыми количествами MgO, MnO, NiO, ZnO будут оказывать положительное влияние на однородность реакции ферритообразования в порошкообразной смеси окислов.

Необходимо подчеркнуть также высокую селективность воздействия микрокомпонентов на реакции ферритообразования. Анализ кинетики взаимодействия



с помощью обобщенной кинетической модели (табл. 48) позволил установить: 1) значительное увеличение однородности процесса при предварительном легировании гематита окислами щелочных элементов; 2) необходимость тщательной очистки гематита от окислов элементов IV группы периодической системы (особенно при получении термостабильных литийсодержащих ферритов).

Использование микрокомпонентов, полностью растворимых в кристаллической решетке окислов (ферритов), позволяет сознательно управлять скоростью конечной стадии спекания. Действительно, равновесная концентрация вакансий в кристаллической решетке твердого тела может быть значительно увеличена при введении примесных ионов, валентность которых отличается от валентности основных составных частей решетки. Например, растворение в окиси магния малых количеств окиси лития приводит к образованию структуры $\text{Mg}^{2+}_{1-x}\text{Li}^{+}_x\text{O}_{1-0,5x}(\text{V}_{\text{O}})_{0,5x}$, а при растворе-

нии окиси железа образуется структура $\text{Mg}^{2+}_{1-3x}\text{Fe}^{3+}_x(\text{V}_{\text{Me}})_x\text{O}$, где V_{O} и V_{Me} — анионная и катионная вакансии соответственно. Улучшение спекания ферритов при введении V_2O_5 , CuO и некоторых других окислов также иногда объясняют повышенной концентрацией вакансий в решетке.

Не всякая примесь, изменяющая дефектность решетки, должна интенсифицировать спекание. В многокомпонентных системах, какими являются ферриты, скорость спекания лимитируется подвижностью наиболее медленной составляющей. Такой составляющей, как правило, в окисных системах является кислород. Поэтому ускорение спекания следует ожидать лишь при введении примесей, увеличивающих дефектность кислородной подрешетки. Однако бывают и исключения. В ряде окисных систем коэффициент объемной диффузии кислорода настолько мал, что массоперенос кислорода осуществляется преимущественно путем поверхностной диффузии. Тогда скорость спекания лимитируется объемной подвижностью наиболее медленной — катионной составляющей. Подобный механизм спекания обнаружен в Al_2O_3 , MgO, ZnO, BaTiO₃.

Влияние микрокомпонентов на интенсивность спекания не ограничивается изменением концентрации вакансий в решетке. В ряде случаев микрокомпоненты имеют более низкую температуру плавления, чем феррит, и образуют жидкую фазу, более или менее равномерно распределенную по границам зерен, изменяя из способность к перекристаллизации. Характерным примером является спекание литийсодержащих ферритов с Bi_2O_3 . Много-

ТАБЛИЦА 48

Результаты исследования реакций взаимодействия Li_2CO_3 с легированным гематитом, обработанные по обобщенной кинетической модели

| Легировующая присадка | Концентрация присадки, % (ат.) | Температура реакции, °C | $-\ln \bar{k}$ | σ | Легировующая присадка | Концентрация присадки, % (ат.) | Температура реакции, °C | $-\ln \bar{k}$ | σ |
|-----------------------|--------------------------------|-------------------------|----------------|----------|-----------------------|----------------------------------|-------------------------|----------------|----------|
| Li ₂ O | 0,1 | 500 | 4,44 | 0,85 | GeO ₂ | 0,3 | 500 | 4,65 | 0,78 |
| | | 475 | 5,35 | 0,78 | | | 475 | 5,75 | 0,84 |
| | | 450 | 6,50 | 0,78 | | | 450 | 5,83 | 0,86 |
| | 0,3 | 500 | 3,21 | 0,18 | | 1,0 | 425 | 7,73 | 0,89 |
| | | 475 | 4,85 | 0,56 | | | 500 | 5,25 | 1,45 |
| | | 450 | 5,88 | 0,73 | | | 475 | — | — |
| | 1,0 | 500 | 4,58 | 0,22 | | — | 450 | 7,27 | 1,42 |
| | | 475 | 5,42 | 0,18 | | | 425 | 7,84 | 2,40 |
| | | 450 | 6,22 | 0,18 | | | 500 | — | — |
| | GeO ₂ | 500 | 3,78 | 0,94 | | Гематит без легировующей добавки | 475 | 4,13 | 0,60 |
| | | 475 | 4,88 | 0,78 | | | 450 | 4,96 | 0,70 |
| | | 450 | 6,09 | 1,18 | | | 425 | 5,78 | 0,76 |

численные данные показывают, что введение трехокси висмута заметно интенсифицирует спекание и рекристаллизацию зерен (рис. 89). Некоторые авторы предполагают, что на начальной стадии спекания ускоренная усадка литиевых ферритов при введении трехокси висмута происходит за счет усадки самой трехокси висмута, тогда как другие относят указанный эффект к появлению жидкой фазы. Литиевый феррит и трехокись висмута образуют систему эвтектического типа с температурой плавления

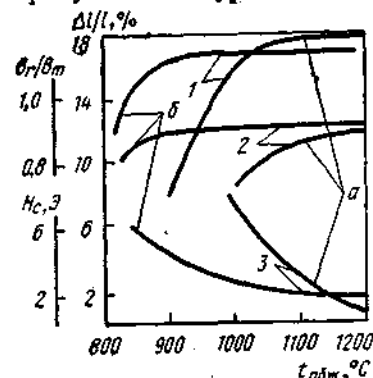


Рис. 89. Влияние температуры спекания на свойства поликристаллических прессовок чистого феррита $\text{Li}_{0,4}\text{Ni}_{0,1}\text{Zn}_{0,1}\text{Fe}_{2,4}\text{O}_4$ (а) и с добавкой 4% (по массе) Bi_2O_3 (б): 1 — кривые усадки; 2 — прямая зависимость петли гистерезиса B_r/B_m ; 3 — координатная сила H_c

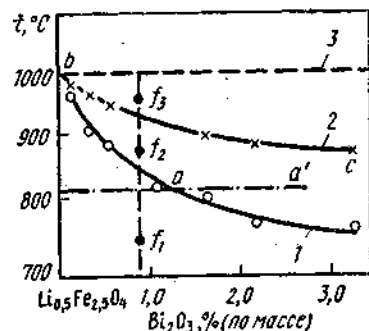


Рис. 90. Часть фазовой диаграммы системы $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4-\text{Bi}_2\text{O}_3$ в области малых концентраций Bi_2O_3 : 1 — граница существования твердого раствора Bi_2O_3 в феррите; 2 — линия, отвечающая началу диссоциации конденсированной фазы; 3 — линия диссоциации чистого феррита лития

около 700°C . Наибольший интерес с точки зрения понимания механизма влияния Bi_2O_3 на процессы спекания литиевых ферритов представляют часть фазовой диаграммы $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ в области малых концентраций легкоплавкой добавки. На рис. 90 видно, что существует заметная твердофазная растворимость Bi_2O_3 в феррите лития [1,5 и 0,5% (по массе) Bi_2O_3 при 800 и 900°C соответственно].

Таким образом, появление жидкой фазы возможно лишь в тех случаях, когда фигуративные точки f_i располагаются на диаграмме температура — состав правее кривой ab (f_2 и f_3), представляющей собой границу существования твердого раствора. Следовательно, при постоянной температуре спекания увеличение количества Bi_2O_3 в исходной смеси приводит к изменению характера спекания (твердофазное спекание в области малых концентраций Bi_2O_3 сменяется жидкофазным). Это иллюстрируется данными, приведенными в табл. 49. Плотность образцов, спекавшихся в присутствии жидкой фазы, значительно превышает плотность материалов, представляющих собой твердые растворы трехокси висмута в $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$.

Увеличение содержания Bi_2O_3 в исходной смеси приводит к понижению термической стабильности конденсированной фазы.

Чтобы объяснить это явление, обратимся к схематической диаграмме тройной системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$, представленной на рис. 91. Рассмотрим линию, соединяющую фигуративные точки составов $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ и Bi_2O_3 . Увеличение концентрации Bi_2O_3 в смеси с ферритом лития вплоть до точки a , отвечающей появлению жидкой фазы (см. также диаграмму состояния на рис. 90), не изменяет квазибинарного поведения системы $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4-\text{Bi}_2\text{O}_3$. Дальнейшее увеличение концентрации (переход от точки a к a') приводит к появлению жидкой фазы, что резко изменяет картину. Фигуративная точка a' на рис. 90, описывающая состав конденсирован-

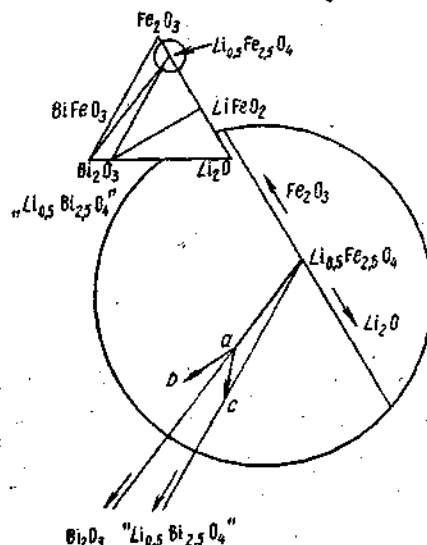


Рис. 91. Изотермический разрез диаграммы состояния системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$ (схема)

ной фазы, указывает лишь на ее валовый состав. Реально же состав жидкой фазы смещается от a к b , а состав твердой фазы — к c . Более того, твердая фаза, по-видимому, может быть описана составом, принадлежащим бинарной системе $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4-\text{Li}_{0,5}\text{Bi}_{2,5}\text{O}_4$. Естественно, что замещение ионов железа ионами висмута, имеющими заметно больший радиус, приводит к понижению термической стабильности конденсированной фазы (см. рис. 91). Последнее обстоятельство значительно сужает темпера-

ту спекания. Чтобы объяснить это явление, обратимся к схематической диаграмме тройной системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$, представленной на рис. 92. Рассмотрим линию, соединяющую фигуративные точки составов $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ и V_2O_5 . Увеличение концентрации V_2O_5 в смеси с ферритом лития вплоть до точки a , отвечающей появлению жидкой фазы (см. также диаграмму состояния на рис. 90), не изменяет квазибинарного поведения системы $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4-\text{V}_2\text{O}_5$. Дальнейшее увеличение концентрации (переход от точки a к a') приводит к появлению жидкой фазы, что резко изменяет картину. Фигуративная точка a' на рис. 90, описывающая состав конденсирован-

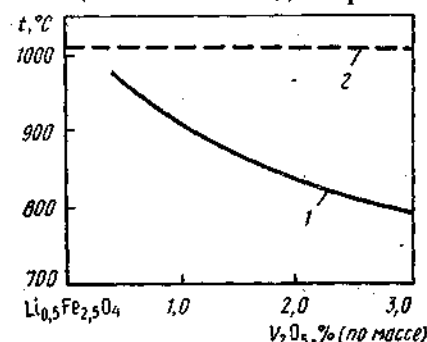


Рис. 92. Часть фазовой диаграммы системы $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4-\text{V}_2\text{O}_5$ в области малых концентраций V_2O_5 : 1 — граница существования твердого раствора V_2O_5 в феррите; 2 — линия, отвечающая началу диссоциации конденсированной фазы

ТАБЛИЦА 49

Плотность образцов феррита лития, г/см³

| Условия спекания | Количество Bi_2O_3 в исходной смеси, % (по массе) | | | | | |
|---------------------------|---|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 0 | 0,1 | 0,3 | 0,5 | 1,0 | 1,5 |
| 900°C , 1 ч | 2,8 | 2,9 | 3,1 | 3,7 | 3,9 | 4,4 |
| 980°C , 1 ч | 3,3 | 3,6 | 4,1 | 4,4 | 4,4 | 4,4 |

* Существование этого соединения экспериментально не подтверждено.

турно-концентрационный интервал, в котором может быть эффективно применено жидкофазное спекание.

В связи с этим большой интерес вызывает поиск легкоплавких добавок, практически не изменяющих термической стабильности спекаемого феррита. Указанным требованиям в полной мере отвечает легкоплавкая добавка V_2O_5 . Диаграмма состояния на рис. 92 указывает на значительное увеличение температурно-концентрационной области, в которой спекание керамики в присутствии легкоплавкой добавки V_2O_5 может быть осуществлено без образования ортоферритной фазы. Другой особенностью физико-химического поведения этой системы является расширение области существования твердых растворов. По сравнению с триоксидом висмута растворимость V_2O_5 в феррите лития выше почти в два раза.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Рабкин Л. И., Соскин С. А., Эпштейн Б. Ш. Ферриты. Л., «Энергия», 1968. 384 с. с ил.
 Третьяков Ю. Д., Олейников Н. Н., Граник В. А. Физико-химические основы термической обработки ферритов. М., изд. МГУ, 1973. 201 с. с ил.
 Смит Я., Вейн Х. Ферриты. Пер. с англ. М., ИЛ, 1962. 504 с. с ил.
 Крэггер Ф. Химия нестехиометрических окислов. Пер. с англ. М., «Мир», 1969. 654 с. с ил.
 Третьяков Ю. Д. Химия нестехиометрических окислов. М., изд. МГУ, 1974. 363 с. с ил.
 Попов М. М. Термометрия и калориметрия. М., изд. МГУ, 1954. 942 с. с ил.
 Хауффе К. Реакция в твердых телах и на их поверхности. Пер. с нем. Т. 1. М., ИЛ, 1962. 415 с. с ил.
 Будников П. П., Гинстлинг А. М. Реакция в смесях твердых веществ. М., Стройиздат, 1971. 488 с. с ил.
 Спиридонов В. П., Лопаткин А. А. Математическая обработка физико-химических данных. М., изд. МГУ, 1970. 286 с. с ил.
 Геусин Я. Е. Физика спекания. М., «Наука», 1967. 360 с. с ил.
 Журавлев Г. И. Химия и технология ферритов. Л., «Химия», 1970. 192 с. с ил.
 Салтыков С. А. Стереометрическая металлография. М., «Металлургия», 1976. 271 с. с ил.
 Кингери У. Д. Введение в керамику. Пер. с англ. М., Стройиздат, 1967. 498 с. с ил.
 Третьяков Ю. Д. Термодинамика ферритов. Л., «Химия», 1967. 304 с. с ил.
 Крупичка С. Физика ферритов. Пер. с нем. М., «Мир», 1976. Т. 1. 353 с. с ил. Т. 2. 504 с. с ил.

ГЛАВА IV.

Технология и основы производства ферритов

1. ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА И ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ

Общие вопросы технологии ферритов

Основная задача создания оптимальной технологии ферритов состоит в получении материалов с воспроизводимыми, однородными, заданными магнитными и электрическими свойствами при

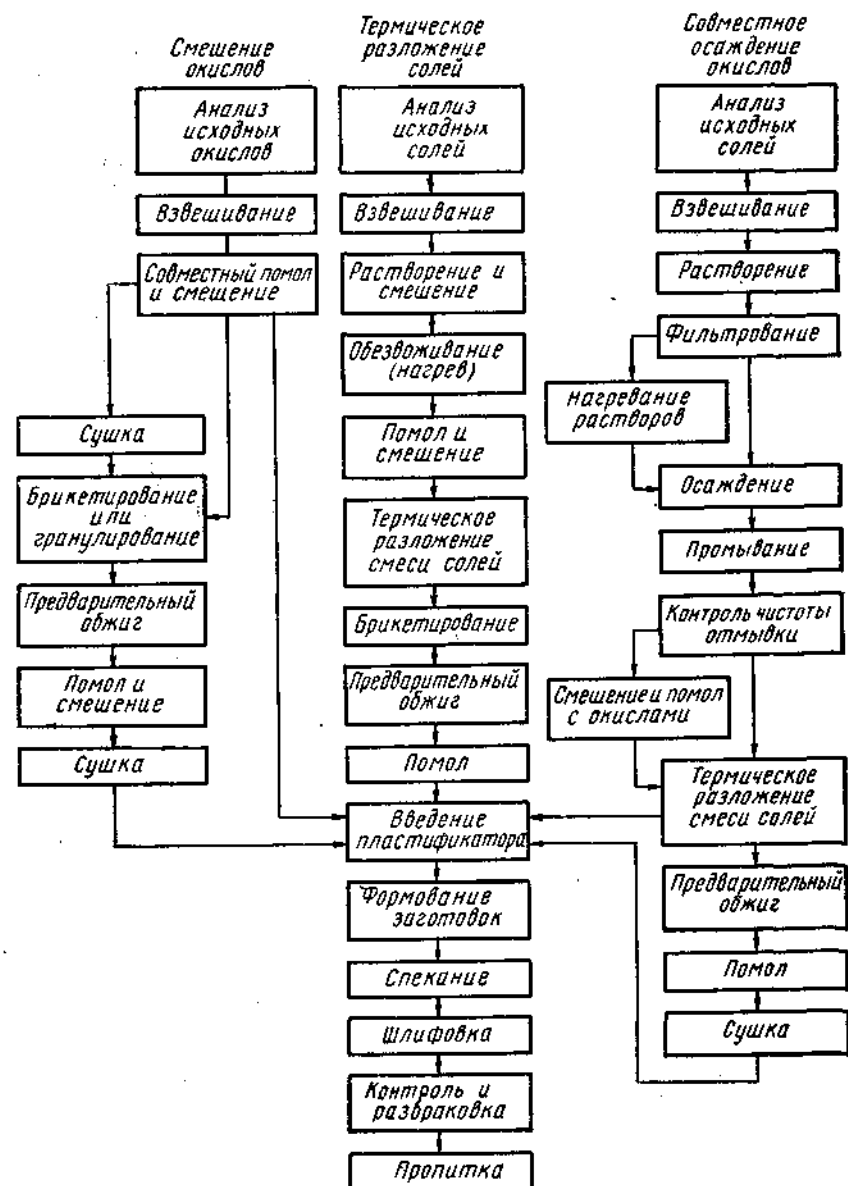


Рис. 93. Схема технологического процесса изготовления ферритов

минимальных затрат на оборудование, сырье, электроэнергию и рабочую силу при максимальном выходе годных изделий. Технологический процесс является многооперационным и длительным.

При производстве ферритов применяют три основных метода приготовления шихты: 1) метод смешения и помола порошкообраз-

ных окислов (керамический метод); 2) метод термического разложения смеси солей соответствующих металлов до окислов; 3) метод совместного осаждения углекислых солей или гидроокисей с последующим термическим разложением их до окислов.

Преимуществами двух последних (химических) методов являются получение высокоомогенной смеси без помола и смешения, а также обеспечение высокой воспроизводимости ее физико-химических и структурных характеристик.

Недостатком химических методов является необходимость переработки большого количества сырых материалов; кроме того, отходы производства при использовании этих методов загрязняют окружающую среду. При совместном осаждении гидроокисей осадок адсорбирует находящиеся в растворе соли, трудно удаляемые последующей отмывкой и обжигом.

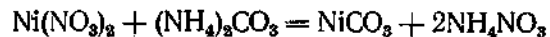
Наиболее распространен метод приготовления шихты из окислов. К его достоинствам относятся: возможность точного соблюдения заданного состава; отсутствие отходов и соответственно переработка меньших количеств сырья; отсутствие вредных выделений, загрязняющих атмосферу; относительная простота технологической схемы производства.

Недостатком этого метода является необходимость тщательного измельчения и смешения окислов с целью получения смеси высокой однородности. Последовательность операций при приготовлении ферритов указанными методами показана на рис. 93.

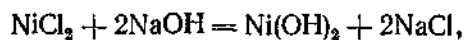
Любым из упомянутых способов можно получить ферриты с близкими магнитными свойствами, компенсируя меньшую активность шихты, полученной смешением порошкообразных окислов, более высокой температурой и продолжительностью обжига.

Метод осаждения солей или гидроокисей

При использовании метода осаждения можно получать продукты реакции в виде солей или гидроокисей. При этом используется раствор солей (серноокислых, азотноокислых) в соотношении, требуемом для получения феррита определенного химического состава. В раствор добавляют осадитель (щелочь, аммиак, углекислый аммоний), в результате чего происходит совместное осаждение продуктов реакции ($\sim 50^\circ \text{C}$):



или



а полученный пастообразный осадок отмывают, отжимают и сушат при 120°C .

Осадок прокаливают при $300\text{--}800^\circ \text{C}$; при этой температуре он разлагается на окислы. Полученную массу размалывают и

т. д. Применяют и отдельное осаждение компонентов шихты, осаждение части компонентов или совместное осаждение. Последнее не всегда возможно, так как для полного осаждения каждой гидроокиси требуется среда с определенной кислотностью. Полное смешение возможно, когда соосажденные компоненты образуют твердые растворы (в противном случае в осадке образуется механическая смесь кристаллов и степень смешения на молекулярном уровне не может быть достигнута) и когда катионы равномерно распределены по объему кристаллов (это условие невыполнимо, если процесс кристаллизации идет не одновременно).

Совместное и полное осаждение смесей солей невозможно при различной растворимости осажденных компонентов, зависящей от дисперсности осадка и концентрации образующихся растворимых солей, а также из-за различных скоростей кристаллизации отдельных солевых компонентов и образования комплексных соединений [например, при осаждении $\text{Mg}(\text{OH})_2$; $\text{Zn}(\text{OH})_2$; $\text{Cu}(\text{OH})_2$ с помощью аммиака], а также неизоморфности соосаждаемых соединений.

Осадки отдельно осажденных компонентов высушивают, взвешивают в требуемой пропорции и тщательно перемешивают. При осаждении части компонентов мокрый осадок смешивают с недостающими окислами и размалывают. При совместном осаждении всех компонентов осадок высушивают и нагревают до температуры, при которой разлагается наиболее термостойкая составная часть смеси. В результате разложения получается смесь окислов. Полученные этим методом ферритовые порошки, как правило, являются мелкодисперсными и однородными по составу.

Метод термического разложения солей

Материалы, полученные этим методом, в отечественной практике получили название оксиферов. Сырьем служат соли металлов (преимущественно серноокислые), содержащие кристаллизационную воду. В смесь солей, взятых в необходимых количествах для получения феррита заданного состава, добавляют небольшое количество воды. При нагревании смесь расплавляется ($60\text{--}70^\circ \text{C}$), кипит ($100\text{--}120^\circ \text{C}$) и после выпаривания воды соли затвердевают (300°C). При дальнейшем нагревании ($950\text{--}1100^\circ \text{C}$) обезвоженная смесь солей разлагается на окислы, а образовавшиеся газы улетучиваются. Оставшуюся массу окислов размалывают.

Для этого метода характерна высокая однородность смешения компонентов шихты. В то же время полная однородность в распределении компонентов по объему практически не достигается, так как растворимость солей разных металлов неодинакова (при выпаривании из пересыщенного раствора в первую очередь будут выпадать менее растворимые соли).

Среди других способов приготовления ферритовой шихты наибольший интерес представляет бездиффузионный или шенитный способ, описанный в главе III.

Основные определения и условные обозначения

Название феррита со структурой шпинели определяется характеризующим металлом. Например, в феррите NiFe_2O_4 характеризующим металлом является никель, и соответственно феррит называется никелевым. В системе $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ — два характеризующих металла и ферриты этой системы называются никель-цинковыми.

Ферриты с гексагональной структурой принято называть гексаферритами. Известны такие гексаферриты, как $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, а также гексаферриты более сложного состава, например, $\text{Ba}_3\text{Co}_2(\text{FeCr})_{24}\text{O}_{41}$.

Ферриты со структурой граната называют феррогранатами. Известны феррогранаты на основе иттрия $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, гадолиния $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и более сложного состава, например $\text{Y}_3(\text{GaFe})_5\text{O}_{12}$.

До недавнего времени в отечественной и зарубежной литературе были распространены различные наименования ферритов: «ферриты», «оксиферы», «феррокскубы», «феррамики», «фермалиты», «феррокерамика» и т. д. В настоящее время в СССР принята единая система классификации и присвоения маркам ферритов и магнитодиэлектриков условных обозначений.

Примеры обозначения марок ферритов:

- 1100НМИ1 — магнитномягкий феррит, низкочастотный, марганец-цинковый, предназначенный для работы в импульсном режиме, с различием по свойствам, где 1100 — импульсная магнитная проницаемость; Н — низкочастотный; М — марганец-цинковый; И — импульсный; 1 — различие по свойствам;
- 2000НМС — магнитномягкий феррит, низкочастотный, марганец-цинковый, предназначенный для работы в сильных полях;
- 2000НН — магнитномягкий феррит, низкочастотный, никель-цинковый;
- 20ВЧ — магнитномягкий феррит, высокочастотный для слабых полей, с $\mu_n = 20$ Гс/Э;
- 2ВТ — феррит с ППГ для вычислительной техники с $H_c = 2\text{Э}$;
- 1БИ — магнитотвердый (бариевый), изотропный феррит с $(BH)_{\text{max}} = 1 \cdot 10^6$ Гс·Э;
- 2БА — магнитотвердый (бариевый), анизотропный феррит с $(BH)_{\text{max}} = 2 \cdot 10^6$ Гс·Э;
- СК(или СП) — магнитострикционный феррит для крутильных (или продольных) колебаний;
- КШ — монокристалл со структурой шпинели и т. д.

2. КЛАССИФИКАЦИЯ ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ИСПОЛЗУЕМЫХ В ПРОИЗВОДСТВЕ ФЕРРИТОВ, И ИХ ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА

Требования к исходным материалам

В производстве ферритов исходными материалами являются окислы, соли и гидроокиси металлов. От качества сырых материалов существенно зависят свойства ферритов и их повторяемость, поэтому необходимо тщательно контролировать и регулировать физико-химические свойства исходных материалов. Степень пригодности окислов для приготовления ферритов определяется их чистотой, дисперсностью, структурными характеристиками и активностью.

В ферритовом производстве используются исходные окислы различной квалификации: ч, ч. д. а., о. ч., ппг, для ферритов. Широко используются соли Li_2CO_3 , MnCO_3 (в окисной технологии) и $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и др. (в методе термического разложения солей).

Основные требования к сырым материалам для ферритов — стабильность химического состава (т. е. качественное и количественное постоянство максимально допустимых примесей) и физико-химического состояния. Последнее характеризует реакционную способность этих материалов и качественно определяется состоянием поверхности частиц, дефектностью кристаллической решетки, процентным соотношением полиморфных модификаций. От этих факторов существенно зависит скорость синтеза.

Наибольшее значение из всех видов сырья при производстве ферритов имеют характеристики окиси железа Fe_2O_3 , поскольку она входит во все ферриты в относительно больших количествах.

Методы оценки качества сырья

В настоящее время отсутствуют стандарты по оценке различных характеристик Fe_2O_3 . Контролю подвергается большое число физико-химических характеристик окислов железа: содержание различных примесей, влажность, удельная поверхность, плотность, количество грубой фракции, форма зерен и др.

При заданном составе структура и свойства ферритов существенно зависят от формы и размеров частиц, гранулометрического состава шихты, ее реакционной способности — активности. Последнее понятие носит общий характер и формально не определено. Более активным считается порошок, прессовка из которого при прочих равных условиях уплотняется при спекании с большей скоростью.

Активность порошков определяется их дисперсностью и внутренней структурой. Дисперсные порошки обладают большей поверхностной энергией по сравнению с грубыми, они создают большую контактную поверхность при прессовании и обеспечивают

высокие скорости диффузионных процессов. Усадка изделий, спрессованных из активных порошков, больше.

Более полное представление об активности исходных окислов может дать термографический анализ — непрерывное измерение термического расширения и усадки при нагревании образцов, использующийся главным образом в лабораторных исследованиях.

Комплексный термографический анализ, при котором одновременно снимаются три кривые — температурная, дифференциальная и кривая усадки — позволяет изучить физико-химические свойства сырых материалов, оценить их предысторию и влияние примесей. Это дает возможность в конечном итоге найти оптимальный режим спекания.

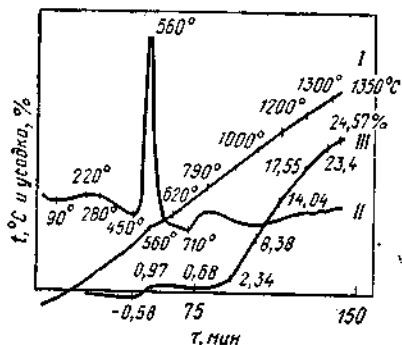


Рис. 94. Типичная термограмма Fe_2O_3 с резким преобладанием $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

усадки: до 450—460° С происходит термическое расширение; в момент $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения — скачок в сторону уменьшения объема (на дифференциальной кривой этому соответствует острый экзотермический пик); после модификационного превращения в связи с образованием энергетически более выгодной кристаллической решетки длительное время (от 560 до 720—790° С) на кривой усадки наблюдается площадка и необходим значительный перегрев для того, чтобы усадка снова увеличивалась.

На термограммах $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ обнаруживается только один небольшой эндотермический эффект при 680° С, связанный с магнитным переходом $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

При наличии обеих модификаций (α и γ) по величине пика на кривой термографического анализа можно оценить количество каждой модификации, что в свою очередь позволяет судить об активности окислов.

В Советском Союзе качество порошков, как правило, оценивается по величине удельной поверхности $S_{уд}$ или коэффициенту усадки $K_{ус}$. В то же время оценка качества порошков только по этим параметрам является недостаточной. Попытки найти более полную характеристику активности порошков привели к созда-

нию многочисленных методик, с помощью которых определяют скорость растворения навески порошка в кислоте, каталитическую активность, используют также метод адсорбции красителей. Однако все эти методики не дают возможности однозначно оценить активность порошков.

Следует отметить, что на активность порошков большое влияние оказывает их структурное состояние. Поэтому одним из важных факторов, определяющих активность материала при спекании, является наличие дефектов в структуре частиц.

В процессе помола и смешения исходных окислов активность порошков может увеличиваться как вследствие уменьшения размеров частиц, так и путем создания микроискажений кристаллической решетки. Микроискажения — это неоднородные изменения межплоскостных расстояний в пределах блока или при переходе от блока к блоку (рис. 95). Они характеризуются величиной относительной деформации $\Delta d/d$ (для кубических кристаллов $\Delta d/d = \Delta a/a$), которая может быть определена по уширению линий рентгенограмм ΔB :

$$\Delta a/a = \Delta B/4\lg\theta.$$

Оценка активности порошков с учетом микроискажений позволяет наиболее полно судить об их реакционной способности. Изменение режимов смешения и измельчения порошков позволяет сознательно регулировать величину микроискажений в окислах, что в свою очередь способствует возможности управления структурой и свойствами ферритовых материалов.

Применяемая в ферритовом производстве окись железа квалификации ч. д. а. состоит в основном из $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Окись железа квалификации для ферритов представляет собой смесь $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с преобладанием $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Количественное соотношение между этими модификациями может резко изменяться от партии к партии. Следует отметить, что ферритовые порошки могут быть получены практически на основе обеих модификаций окиси железа, но активность их выше при изготовлении на основе $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Влияние примесей в сырье на свойства ферритов

В окиси железа присутствуют такие примеси, как Mn, Mg и Si. Эти примеси могут оказывать заметное влияние на электромагнитные свойства ферритов. При этом совместное влияние ряда примесей может быть отличным от влияния отдельной примеси.

Нельзя однозначно предсказать влияние той или иной примеси на весь комплекс свойств ферритов. Характер этого влияния

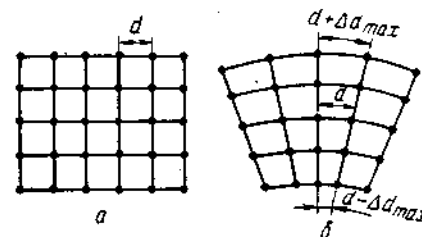


Рис. 95. Расположение семейства атомных плоскостей при отсутствии (а) и наличии (б) микроискажений

* Методики определения этих характеристик описаны в разделе 3.

зависит от многих факторов, основные из них — состав феррита, вид примеси и ее количество. Присутствие значительных количеств примесей может привести к существенному изменению структуры и катионного распределения в ферритах.

Примеси неизбежно присутствуют в исходных материалах в большем или меньшем количестве. Колебания содержания примесей в ферритах могут быть обусловлены рядом причин:

1) содержание примесей в солях или окислах различной квалификации отличается в некоторых случаях на порядок величины; возможность применения сырого материала той или иной квалификации определяется конкретными условиями производства (наличием определенных сырых материалов, объемом партий и т. д.);

2) в ряде случаев контролируется содержание не отдельных элементов, а суммарное содержание группы элементов, например, содержание щелочных и щелочноземельных металлов;

3) содержание примесей, как правило, контролируется только по верхнему допустимому пределу, поэтому в сырых материалах разных серий изготовления содержание отдельных примесей может быть различным.

Допустимое количество примесей в сырых материалах зависит от состава феррита. Обычно более высокие требования, предъявляемые к электромагнитным параметрам, обуславливают применение более чистых исходных сырых материалов.

Подготовка сырых материалов

В условиях отечественного производства исходные сырые материалы для ферритов обычно представляют собой порошок, состоящий из частиц различной величины. Различные партии сырья и упаковки одной партии могут различаться по влажности, дисперсности, содержанию примесей.

С целью усреднения отдельных партий исходные материалы просеивают и перемешивают, после чего проводят химический анализ для определения содержания основного вещества.

Поскольку сырые материалы, используемые для изготовления ферритов, содержат относительно мало примесей, допустимо определять содержание основного вещества прокаливанием пробы (25—100 г) при 1100—1150° С. Прокаливание проводят в корундовых или фарфоровых тиглях, предварительно прокаленных до постоянной массы.

Определение содержания основного вещества в исходных сырых материалах. Содержание основных компонентов в ферритовых порошках зависит от состава исходных сырых материалов. Поэтому перед смешением окислов необходимо проводить химический анализ на содержание в них основных компонентов.

На основании данных химического анализа перерасчитывают весовое количество материалов, необходимых для получения фер-

рита определенной марки. Расчет навески ведется по формуле:

$$p = aP/b, \quad (218)$$

где p — масса данного компонента шихты, кг; a — содержание окисла в шихте, % (по массе); P — масса смеси окислов, кг; b — содержание окисла в исходном сырье, % (по массе), по данным химического анализа.

Исходные материалы взвешивают, после чего проводят смешение и измельчение смеси окислов.

Порядок расчета шихты. Состав феррита обычно выражают в молярных долях или процентах. Например, $0,3\text{NiO} \cdot 0,2\text{ZnO} \times 0,5\text{Fe}_2\text{O}_3$. Для составления смеси окислов необходимо перейти от молярного состава к составу по массе. В приведенном примере шихта состоит из трех компонентов NiO, ZnO и Fe_2O_3 ; их молярные доли составляют соответственно 0,3; 0,2; 0,5, а молекулярные массы — a , b и c . Молекулярная масса смеси D будет равна

$$D = 0,3a + 0,2b + 0,5c.$$

Проценты по массе компонентов смеси определяют по формулам:

$$K_{\text{NiO}} = \frac{0,3a100}{D}; \quad K_{\text{ZnO}} = \frac{0,2b100}{D}; \quad K_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{0,5c100}{D}.$$

Если известен состав феррита в процентах по массе, переход к молярным процентам осуществляется следующим образом:

$$\frac{K_{\text{NiO}}}{100a} + \frac{K_{\text{ZnO}}}{100b} + \frac{K_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{100c} = D';$$

$$\frac{K_{\text{NiO}}}{aD'} = K'_{\text{NiO}} \% (\text{мол.}) \text{ и т. д.}$$

Пример расчета шихты. Содержание компонентов в процентах по массе, если формула феррита $\text{Y}_2\text{Fe}_{4,1}\text{Al}_{0,7}\text{O}_{13} + 0,5\%$ (мол.) MnO сверхстехиометрии, можно найти по табл. 50.

ТАБЛИЦА 50

Расчет шихты

| Компонент | Молярная доля компонента | Количество, % (мол.) | Молекулярная масса | Масса, г | Количество, % (по массе) |
|-------------------------|--------------------------|----------------------|--------------------|--|--------------------------|
| Y_2O_3 | 3,0 | 38,5 | 225,84 | 677,52 | 48,11 |
| Fe_2O_3 | 4,1 | 52,6 | 159,70 | 654,77 | 46,49 |
| Al_2O_3 | 0,7 | 8,9 | 101,94 | 71,36 | 5,06 |
| Σ | 7,8 | 100 | — | — | — |
| MnO | 0,039 | 0,5 | 70,94 | $2,77 \cdot 1,62 = 4,49$ (MnO к MnCO_3) | 0,31 |
| $\Sigma = 1408,14$ | | | | | 99,97 |

3. ОСНОВЫ СМЕШЕНИЯ И ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ СМЕСЕЙ ОКИСЛОВ И ОБЖИГ ФЕРРИТОВЫХ ПОРОШКОВ

Назначение операции смешения

Подготовленные материалы предварительно перемешиваются в конусных смесителях и поступают на первичный помол и смешение.

При первичном помоле и смешении преследуются две основные цели — разрушить конгломераты и смешать компоненты шихты до высокой степени однородности, т. е. достичь наибольшей поверхности контакта между составляющими.

Выбранный режим смешения должен обеспечивать получение гомогенной смеси исходных окислов с требуемой степенью дисперсности. При этом смесь окислов должна содержать минимальное количество примесей (загрязнений из-за износа мелющих тел и стенок барабана) и отличаться высокой однородностью и активностью.

В случае получения ферритов по керамической технологии однородность шихты имеет особое значение, так как от степени однородности и активности шихты зависит полнота прохождения процесса предварительного обжига.

Получение однородной смеси достигается тщательным смешением и измельчением компонентов.

Качество смешения может быть охарактеризовано двумя параметрами — поверхностью контакта разнородных частиц и степенью распределения компонентов по объему, т. е. однородностью.

На операцию смешения исходные компоненты поступают с размерами частиц 10^{-4} — 10^{-6} см. В начальный момент смешения поверхность раздела несмешанных материалов близка к нулю, а ее приращение пропорционально разности между максимально достижимой поверхностью раздела S_{\max} и поверхностью раздела S в данный момент времени τ

$$dS/d\tau = K(S_{\max} - S).$$

После интегрирования получим

$$S = S_{\max}(1 - e^{-k\tau})$$

и после преобразования

$$\tau = \frac{1}{k} \ln \frac{S_{\max}}{S_{\max} - S}. \quad (219)$$

С увеличением длительности смешения S возрастает, стремясь к насыщению.

Определение степени распределения компонентов в смеси и времени, необходимого для достижения заданной степени смешения, производится по формуле

$$P = 1 - e^{-k_1 S_{\max} (1 - e^{-k\tau})}, \quad (220)$$

где P — вероятность попадания в каждый данный объем V хотя бы одного элемента поверхности S ; k , k_1 и S_{\max} — экспериментально определяемые коэффициенты и максимально достижимая поверхность раздела.

Для выбора типа смесителя и длительности смешения обычно используют метод сравнений.

Влияние на качество смешения таких параметров, как среда, длительность, вид агрегата и др., описано ниже.

Контроль качества смешения

Контроль качества смешения можно производить косвенным путем — по цвету прессованных брикетов в сечении. Более подробные сведения о качестве смешения могут быть получены при использовании спектрального и рентгеноспектрального анализов, а в особо ответственных случаях — радиоактивационного анализа. Когда число компонентов больше двух, то контроль качества смешения можно проводить по какому-нибудь одному компоненту, содержащемуся в смеси в наименьшем количестве и называемому ключевым.

Если считать, что количество ключевого компонента в пробах смеси является случайным, то распределение этого компонента в пробах должно подчиняться закону нормального распределения. Последний характеризуется средним значением градиента и среднеквадратичным отклонением случайной величины от ее среднего значения σ . Ввиду большого числа частиц в каждой пробе за среднее значение можно принять величину концентрации ключевого компонента в пробах при его идеальном распределении в смеси C_0 . Для сравнения смесей с количественно разным содержанием ключевого компонента обычно пользуются величиной σ в ее относительной форме в виде коэффициента вариации, называемого также коэффициентом неоднородности $V_{\text{неодн}}$:

$$V_{\text{неодн}} = \frac{\sigma 100}{C_0} = \frac{100}{C_0} \sqrt{\frac{\sum (C_i - C_0)^2 n_i}{n - 1}}, \quad (221)$$

где C_i — концентрация ключевого компонента в пробах; C_0 — концентрация этого же компонента при идеальном распределении; n — общее число отобранных из смеси проб; n_i — число проб с концентрацией C_i .

Для получения достаточно достоверной статистической характеристики смеси необходимо проанализировать не менее 25 проб.

Для идеально смешанной смеси коэффициент неоднородности $V_{\text{неодн}} \rightarrow 0$. Для каждого типа смесителей и конкретной сыпучей массы существует предельный коэффициент неоднородности $V_{\text{неодн}}$, который соответствует оптимальной длительности смешения (рис. 96). Увеличение $V_{\text{неодн}}$ после достижения минимального значения свидетельствует об агрегации частиц.

Концентрацию ключевого компонента можно определять химическим, микроскопическим и электронномикроскопическим методами, а также с помощью спектрального, рентгеноспектрального и радиоактивационного анализов. Сущность радиоактивационного анализа состоит в том, что анализируемый образец подвергается облучению потоком элементарных частиц (чаще медленных нейтронов), благодаря чему в нем происходят ядерные реакции и образуются радиоактивные изотопы. После измерения активности образца производится расчет содержания искомых компонентов.

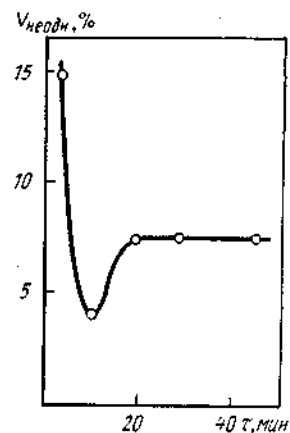


Рис. 96. Изменение неоднородности распределения ключевого компонента в шихте в зависимости от длительности смещения t .

Применение радиоактивационного анализа позволяет не только оценить неоднородность полученной смеси, но и провести анализ работы различных смесителей, изучить кинетику механизма смешения порошков. Недостатком этого метода является необходимость применения дорогостоящего оборудования и специальных мер безопасности.

Для оценки качества смешения целесообразно пользоваться методами определения $V_{неодн}$ и $K_{ус}$ рентгеноструктурными методами определения активности порошков по величине микронскажений кристаллической решетки или проценту ферритизации при обжиге.

Назначение предварительного обжига

Процесс ферритизации, т. е. химического взаимодействия исходных материалов с образованием феррита, осуществляется при керамическом методе приготовления ферритов в ходе предварительного и окончательного обжигов по реакции $MeO + Fe_2O_3 = MeFe_2O_4$. Подробнее этот процесс описан в главе III.

Назначение предварительного обжига состоит в проведении реакции ферритизации, повышении однородности и улучшении прессуемости порошка, а также в уменьшении усадки изготовленных из него изделий при последующем спекании. В отдельных случаях предварительный обжиг отсутствует и все процессы завершаются при окончательном обжиге (спекании).

В зависимости от температуры реакция ферритизации в процессе предварительного обжига проходит частично или полностью.

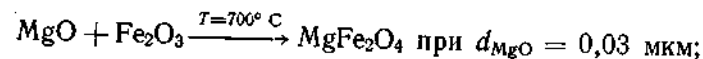
Условие максимальной однородности смешения является одним из основных для достижения более полной ферритизации, снижения температуры и уменьшения длительности обжига при образовании сложных ферритов. Неравномерное распределение исходных компонентов в многокомпонентной ферритовой шихте

приводит к тому, что вместо ферритов требуемого состава образуются отдельные моноферриты, а часть окислов остается в свободном виде. Последние обладают меньшей реакционной способностью, в результате в дальнейшем при спекании трудно получить заданный состав феррита. Если при спекании не достигнута достаточная однородность, применение диффузионного обжига и последующего измельчения позволяет повысить однородность материала.

Режимы предварительного обжига

Реакция в твердой фазе между окислами обычно начинается при $T = T_{пл}/2$, а при температуре $T = 2/3T_{пл}$ эта реакция проходит достаточно интенсивно. Поверхностное спекание тонкодисперсных окислов может происходить и при температуре, не достигающей даже $0,5T_{пл}$. Температуры начала $T_{н.ф}$ и конца ферритизации $T_{к.ф}$ зависят от физико-химического состава шихты. Температура ферритизации многокомпонентной системы, как правило, ниже температуры образования простых ферритов, являющихся составными частями сложного. Например, никель-цинковый феррит начинает образовываться при более низкой температуре, чем никелевый феррит, что объясняется предварительным образованием твердого раствора $NiO-ZnO$ при $T = 500^\circ C$. Для различных ферритов реакция ферритизации начинается в интервале температур $300-600^\circ C$.

Скорость реакции ферритизации зависит от многих факторов (от процесса диффузии, величины и формы частиц порошка, их плотности и поверхностного состояния), точный учет которых весьма сложен. Примером зависимости температуры реакции ферритизации от дисперсности исходных компонентов являются реакции



$$d_{Fe_2O_3} = 0,05 \text{ мкм;}$$



$$d_{Fe_2O_3} = 0,05 \text{ мкм.}$$

В производстве оптимальные режимы предварительного обжига, как правило, определяются экспериментально.

Обычно предварительный обжиг проводят при $T_1 = 800-1200^\circ C$. Повышение температуры предварительного обжига увеличивает степень ферритизации, однако затрудняет спекание материала при последующем окончательном обжиге, так как дефектность кристаллической решетки ферритовых частиц существенно меньше по сравнению с исходными окислами.

Для получения изделий высокого качества температура предварительного обжига должна быть, как правило, на 100—200°С ниже температуры спекания.¹

Скорость нагрева и охлаждения при первом обжиге не лимитируется, возникающие при быстрых нагреве и охлаждении дефекты облегчают дальнейшее измельчение материала.

Среда обжига оказывает существенное влияние на валентное состояние ионов, содержащихся в феррите, и соответственно на свойства готовых изделий.

Диффузионный обжиг проводится обычно в воздушной, иногда в кислородной среде. Следует учитывать, что, исходя из принципа электронеутральности, потеря иона кислорода сопровождается потерей какого-нибудь способного улетучиваться катиона (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Li^{+}) или изменением валентности некоторых катионов (Fe^{3+} , Mn^{2+}).

Подготовка шихты к предварительному обжигу

Обжиг порошка. Шихта с развитой поверхностью легче обменивается кислородом с окружающей средой, быстрее приходит в равновесие с ней и потому более однородна по содержанию кислорода.

Неравномерность прогрева и обжига шихты объясняется температурными перепадами в рабочей зоне печи и, кроме того, плохой теплопроводностью и газопроницаемостью в толстых слоях тонкодисперсных порошков. Длительность обжига составляет примерно 4 ч.

Обжиг брикетов. Брикетирование порошков применяют для повышения степени ферритизации вследствие увеличения площади контактов между частицами, зависящей от давления сжатия. Брикетирование позволяет также увеличить плотность загрузки материала в печи.

К недостаткам этого способа следует отнести необходимость последующего дробления и измельчения брикетов.

Обжиг гранул. Этот способ является наиболее эффективным. Шихта гранулируется в виде частиц округлой формы диаметром 1—3 мм (после мокрого помола и смешения масса поступает в реактор, где производится распыление материала с помощью воды). Благодаря значительному увеличению контактов между частицами внутри гранул малого размера влияние плохой теплопроводности порошков сказывается значительно меньше, чем при обжиге порошка и брикетов. В результате повышаются однородность и степень ферритизации порошка, процесс ферритизации протекает полнее и за более короткое время.

Обжиг гранул обычно проводится во вращающихся печах, длительность обжига составляет 10—30 мин. После обжига гранулы поступают на операцию тонкого помола.

Печи для предварительного обжига

При обжиге ферритовой шихты для мелкосерийного производства применяют камерные, а для крупносерийного — туннельные или вращающиеся печи с нихромовыми ($T < 1000^{\circ}C$) или силитовыми ($T > 1000^{\circ}C$) нагревателями. Наиболее эффективными при обжиге гранул являются вращающиеся печи, позволяющие полностью автоматизировать технологический процесс и в несколько раз сократить его длительность. Гранулы загружаются в трубу диаметром 400 мм, вращающуюся со скоростью 1 об/мин. Для регулирования скорости движущегося потока гранул конструкция печи предусматривает возможность изменения угла наклона в сторону выходного отверстия. Такая конструкция обеспечивает при непрерывности технологического процесса одинаковые условия обжига и газообмена для всех гранул и позволяет в случае необходимости регулировать состав атмосферы.

Методы контроля продуктов предварительного обжига

Продукт предварительного обжига принято называть ферритовым порошком. Степень ферритизации можно определить химическим, термографическим, рентгеноструктурным методами, а также измерением магнитных характеристик образующихся ферритов, коэффициента усадки и насыпной массы порошков.

Для выбора оптимального режима предварительного обжига и исследования влияния различных технологических факторов на механизм и кинетику спекания шихты целесообразно пользоваться результатами термографического анализа смеси сырых материалов.

Для большинства систем на термограммах процесс ферритизации проявляется в виде экзотермического эффекта, что позволяет легко определить температурный интервал ферритизации, а по величине площади и остроте пика судить об интенсивности процесса. Процессы дегидратации и термического разложения с выделением газов заметны на термограммах и указывают температурный интервал, в котором следует вести обжиг с замедленной скоростью, чтобы дать возможность полностью пройти этим процессам. Кривая усадки материалов отражает кинетику спекания и позволяет обнаружить все объемные изменения.

Термографическое исследование ферритизованных порошков после предварительного обжига позволяет судить о полноте синтеза и выбрать оптимальный режим спекания. По наличию на термограмме эффектов, свойственных свободным компонентам, можно обнаружить присутствие непрореагировавших веществ.

¹ В отдельных случаях, когда требуется понизить реакционную способность материала, диффузионный обжиг проводят при температуре, превышающей температуру спекания.

После предварительного обжига проводится измельчение продуктов обжига (брикетов, гранул). При измельчении происходит разрушение твердых тел последовательной серией механических воздействий путем создания в них разрушающих напряжений, осложненное агрегацией дисперсных материалов и деформацией мелких тел.

Основной целью измельчения является создание поверхности, требуемой для полного прохождения процесса спекания ($S_{уд} = 1-6 \text{ м}^2/\text{г}$, что соответствует размерам частиц $0,01-0,5 \text{ мкм}$), и достаточно высокую активность, чтобы повысить скорость гетерогенных процессов. Наиболее распространенным способом измельчения в ферритовом производстве является механическое измельчение. Процесс измельчения состоит из двух частей: разрушения частиц внешней силой, прилагаемой обычно к их совокупности, и агрегации частиц как самопроизвольной, так и вызванной внешними сжимающими усилиями.

Тонкое измельчение при производстве ферритов увеличивает активность порошков в результате как уменьшения размеров частиц, так и деформации кристаллической решетки. При оценке активности ферритовых порошков и выборе оптимальных режимов измельчения необходимо учитывать микроискажения кристаллической решетки, возникающие при измельчении ферритовых порошков. Наиболее резкий рост микроискажений наблюдается в течение первого часа измельчения, причем величина микроискажений продолжает увеличиваться при приближении удельной поверхности порошка к предельному значению. Микроискажения (см. рис. 95) возникают сначала на поверхности кристаллов, а с увеличением продолжительности измельчения распространяются по объему частиц порошка.

Области, содержащие микроискажения кристаллической решетки, характеризуются повышенными значениями плотности дислокаций и свободной энергии. На накопление этой энергии расходуется около 10—15% всей работы деформации. Величину накопленной при размоле энергии микроискажений можно приближенно оценить по формуле

$$W = 3(\Delta\bar{a}/a)^2 E, \quad (222)$$

где W — энергия микроискажений, кал/г; $\Delta\bar{a}/a$ — средняя величина микроискажений в кристалле; E — модуль Юнга, дин/см².

Повышение плотности дислокаций свидетельствует о пластической деформации, происходящей в частицах порошка при измельчении. Условиями, облегчающими пластическую деформацию в таких хрупких материалах, как ферриты, является особый механизм деформации и повышенная температура. В местах контактов шаров развиваются значительные локальные давления (до $15\,000 \text{ кгс/см}^2$) и повышенные температуры (до 1000°C). Время

ТАБЛИЦА 51

Характеристики порошков феррита $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ после измельчения в различных мельницах

| Тип мельницы | t , мин | $\Delta a/a$ | W , кал/г | r , мкм |
|----------------------|-----------|---------------------|---------------------|-----------|
| Шаровая | 480 | $2,6 \cdot 10^{-4}$ | $1,9 \cdot 10^{-3}$ | 1,5 |
| Вибрационная | 480 | $1,2 \cdot 10^{-4}$ | $4,0 \cdot 10^{-4}$ | 0,43 |
| Планетарная | 10 | $3,5 \cdot 10^{-4}$ | $3,4 \cdot 10^{-3}$ | 0,91 |
| То же | 120 | $1,2 \cdot 10^{-3}$ | $40 \cdot 10^{-3}$ | 0,43 |
| Фирмы «Глен Грестон» | 10 | $3,4 \cdot 10^{-4}$ | $3,2 \cdot 10^{-3}$ | 0,29 |
| То же | 480 | $2,0 \cdot 10^{-3}$ | $110 \cdot 10^{-3}$ | 0,17 |

существования таких высоких температур на площади $10^{-3}-10^{-5} \text{ см}^2$ составляет 10^{-4} с , поэтому основная масса вещества остается холодной. Однако в микрообъемах возможно частичное образование феррита в процессе смешения или измельчения.

В табл. 51 представлены параметры порошка $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, измельченного в различных агрегатах. Проведение измельчения в условиях, обеспечивающих получение достаточно активных порошков (когда величина $\Delta a/a \approx 10^{-3}$), позволяет снизить температуру спекания и увеличить плотность спеченных образцов.

Силы, действующие при измельчении

Напряжения, концентрирующиеся на микродефектах, могут во много раз превосходить среднее значение разрушающих напряжений. При достижении местными напряжениями значений, соответствующих пределу прочности вещества, происходит распространение трещины и разрушение частицы.

Энергетическое условие развития трещины состоит в том, что потребляемая и расходуемая энергии связаны соотношением

$$\frac{\partial G}{\partial l} \geq \frac{\partial S}{\partial l} + \frac{\partial W_k}{\partial l}, \quad (223)$$

где G — виды энергии, ответственные за образование трещины; l — длина трещины; S — свободная поверхностная энергия осколков, образующихся при распространении трещины; W_k — кинетическая энергия осколков, образующихся при распространении трещины.

Только небольшая часть приложенной энергии при измельчении является полезной, идущей на образование новой поверхности и на увеличение удельной поверхностной энергии твердого тела; большая часть энергии в мелющем агрегате расходуется непроизводительно (потери на трение между частицами, а также между дробящими поверхностями и частицами; изменение кинетической и потенциальной энергий материала в мельнице; упругая и пластическая деформация частиц и др.).

Зависимость между дисперсностью измельчаемых твердых тел и затратами энергии на процесс измельчения принято называть формулой измельчения. Известны несколько подобных экспериментально установленных формул, каждая из которых справедлива только в области достаточно грубой дисперсности (когда $S < 10 \text{ м}^2/\text{г}$), так как в них не учитывается влияние среды и агрегирования.

Работа разрушения частицы складывается из многих составляющих:

$$A = A_{\text{упр}} + A_{\text{пл}} + A_s + A_k,$$

где $A_{\text{упр}}$ — работа упругой деформации; $A_{\text{пл}}$ — работа пластической деформации; A_s — работа образования новой поверхности; A_k — работа на придание разделяющимся частицам кинетической энергии.

Полезной является работа на образование новой поверхности A_s . Она высвобождается при спекании, в то время как остальные виды энергии расходуются на нагревание измельчаемого материала.

Удельные затраты энергии зависят от соотношения между пределом прочности материала σ_0 и напряжением, возникающим при разрушении σ . В зависимости от соотношения σ и σ_0 возможны следующие случаи: 1) $\sigma < \sigma_0$ — затраты энергии не сопровождаются приростом $S_{\text{уд}}$; 2) $\sigma \approx \sigma_0$ — измельчение неэффективно; 3) $\sigma > \sigma_0$ — измельчение эффективно.

Длительность измельчения

Зависимость $S_{\text{уд}} = f(\tau)$ называется уравнением кинетики измельчения. График изменения кинетики измельчения состоит из нескольких основных участков (рис. 97). I участок в большинстве случаев является прямолинейным, т. е. удельная поверхность растет пропорционально продолжительности измельчения. С увеличением удельной поверхности скорость ее прироста замедляется. II участок является криволинейным, переходным к пределу измельчения S_{max} . В некоторых случаях после достижения S_{max}

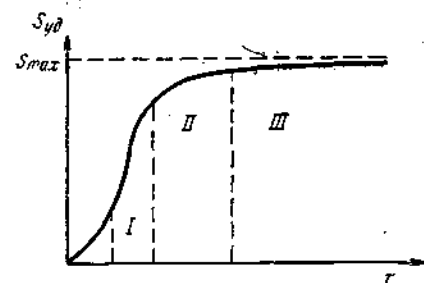


Рис. 97. Зависимость удельной поверхности порошка от длительности измельчения

наблюдается уменьшение $S_{\text{уд}}$ из-за агрегации частиц. Предельные значения удельной поверхности обусловлены не образованием агрегатов, а механическими условиями измельчения — энергонапряженностью процесса, амплитудой и частотой колебаний мельницы. Конгломераты частиц не оказывают заметного влияния на процесс измельчения, так как прочность их,

как правило, мала по сравнению с прочностью первичных частиц.

Участок III свидетельствует о том, что через 10 ч помола дисперсность не изменяется.

Для расчета длительности помола может быть использовано уравнение

$$\frac{dS}{dt} = -K(S_{\text{max}} - S_{\text{уд}}),$$

где K — коэффициент пропорциональности; S_{max} — максимально достижимая в данном измельчителе удельная поверхность; $S_{\text{уд}}$ — удельная поверхность в данный момент времени.

Понятие предельной степени измельчения, достигаемой на данном измельчителе, позволяет грубо учесть многообразие факторов, действующих при измельчении большого количества частиц: агрегирование, упрочнение частиц при уменьшении их размеров и т. д.

При выборе длительности измельчения необходимо исходить не только из условий достижения требуемой удельной поверхности, но также из условий получения материала с требуемой активностью, характеризующейся, например, величиной микроискажений кристаллической решетки $\Delta a/a$.

Среда помола

Сухой помол применяется, когда требуются порошки с величиной частиц порядка 10—40 мкм; обычно более тонкие порошки при сухом помоле получить не удастся. При увеличении длительности помола наблюдается многократное образование и разрушение агрегатов, что сопровождается периодическим уменьшением и увеличением удельной поверхности. Эффективность сухого помола повышается при предварительном высушивании порошков.

Достаточно активным дезагрегатором является вода. Мерой агрегативной способности является отношение удельных поверхностей до и после дезагрегации. Удельные поверхности порошков после сухого измельчения и последующей дезагрегации в течение 30 с с 80% воды различаются в 2—3 раза.

Мокрый помол всегда обеспечивает более тонкое измельчение, чем сухой. Зависимость интенсивности диспергирования от количества жидкости является нелинейной. В присутствии жидкости создаются препятствия для тесного слипания частиц, уменьшается число и площадь контактов между ними и достигается более высокая однородность при смешении. Под действием капиллярных сил в массе порошка создается повышенное давление, которое способствует разъединению частиц, соединенных в агрегаты. При мокром смешении эффект достигается движением всей массы материала в виде пасты, растиранием отдельных агрегатов шарами и переносом массы в пограничном слое шар—паста.

В качестве среды для мокрого помола используют как полярные (вода, спирт), так и неполярные жидкости (четырёххлористый

углерод, керосин, бензин и другие производные нефти). Помол в водной среде в производственных условиях более целесообразен. Однако такие исходные материалы, как BaCO_3 , Li_2CO_3 , CaO , MgO , Fe_2O_3 , рекомендуется измельчать в неполярных жидкостях или в спирте, так как в воде некоторые из них растворяются, а другие способны образовывать цепи, характерные для вяжущих веществ, типа $\text{OH}-\text{Mg}-\text{O}-(\text{MgO})_n-\text{Mg}-\text{OH}$. В результате мелкие тела будут не столько измельчать материал, сколько разрушать непрерывно восстанавливающиеся структуры.

При переходе от помола в воде к другим жидкостям (спирт, ацетон) удельная поверхность порошков увеличивается. Однако при помоле в спирте может частично восстанавливаться окись железа; кроме того, трудно удалять остатки кристаллизационной воды (необходима температура более 500°C), наличие которых ухудшает условия смешения порошка с пластификатором. Применение ацетона ограничено правилами пожарной безопасности и необходимостью вентиляции.

Консистенция конечной пасты не должна быть очень высокой. Обычное соотношение материалов: вода = 1 : 1. Сушка после мокрого помола должна проводиться при температуре менее 100°C , так как тонкие частицы склонны к агрегации. Перед прессованием влажность порошка должна составлять 4—8%. Высушивание пастообразной массы производится в фильтрпрессах, так как при использовании обычных противней происходит расслаивание, оседание тяжелых частиц, что ухудшает однородность.

Роль поверхностно активных веществ (ПАВ) при помоле

С уменьшением размеров частиц количество дефектов в них постепенно снижается, и частицы становятся более прочными. При механическом измельчении частицы имеют размеры от 0,1 до 1 мкм. Дальнейшее измельчение приводит к образованию новых дефектов. Чтобы предотвратить смыкание микротрещин, возникающих в частицах и увеличивающихся под воздействием механической нагрузки, а также увеличить скорость и тонину помола, применяют ПАВ в виде сульфанола, олеиновых кислот, триэтаноламина и др.

ПАВ — асимметрично построенные органические молекулы, содержащие полярные и неполярные органические радикалы. В процессе помола вводимое вещество быстро смешивается с измельченным материалом и равномерно распределяется по его поверхности, а также вклинивается в микротрещины, оказывая расклинивающее действие и предотвращая «самозалечивание» микротрещин во время промежутков между ударными воздействиями; при этом быстрее накапливаются разрушающие напряжения.

Располагаясь в микротрещинах, молекулы ПАВ ориентируются полярными радикалами на кристаллической поверхности трещин, а неполярными углеводородными цепями — в сторону

середины микротрещины. При этом полярные концы частично насыщают свободную поверхностную энергию кристаллической решетки, а неполярные цепи, находясь между плоскостями, снижают молекулярные и электростатические силы притяжения между поверхностями трещины.

Эффект снижения прочности твердых тел под влиянием ПАВ можно объяснить следующим образом: молекулы ПАВ, адсорбируясь в микротрещинах, выходящих на поверхность частиц, снижают поверхностную энергию, которая в соответствии с уравнением (223) препятствует распространению трещины.

Не все ПАВ могут препятствовать агрегации частиц. Для предотвращения агрегирования надо применять только те вещества, которые наряду с капиллярным действием имеют сродство к данному материалу и могут смачивать мономолекулярным слоем всю поверхность образующихся частиц. Выбор ПАВ определяется природой диспергируемого материала. При диспергировании предпочтительнее применять жидкости, имеющие большое поверхностное натяжение на границе раздела с воздухом и хорошо смачивающие поверхность измельчаемого твердого тела.

ПАВ оказывают положительное действие только при определенной концентрации. Сорбируясь на наружной поверхности частиц, молекулы ПАВ могут образовывать сплошные моно- и полимолекулярные оболочки. При больших количествах ПАВ образуют полимолекулярные слои с обратной ориентацией молекул или вообще с расстройством ориентации. В таком случае применение ПАВ не только не интенсифицирует процесс помола, но даже замедляет его. Для образования мономолекулярного слоя при сухом помоле необходимо 0,25 мг ПАВ на 1 м^2 удельной поверхности начального продукта, при мокром помоле 0,15—0,20 мг/м². Более точный расчет количества ПАВ, нужного для образования адсорбционного монослоя на поверхности ферритового порошка, проводится по формуле

$$C = \frac{MS_{\text{уд}}}{Nq}, \quad (224)$$

где C — концентрация ПАВ; M — молекулярная масса ПАВ; $S_{\text{уд}}$ — удельная поверхность порошка; q — посадочная площадь одной молекулы ПАВ; N — число Авогадро.

Введение ПАВ повышает реакционную способность частиц порошка и способствует росту зерен при спекании, повышению однородности структуры и улучшению электромагнитных свойств ферритов.

Например, при сухом измельчении феррита бария без ПАВ удается достичь удельной поверхности $4\text{ м}^2/\text{г}$, а в присутствии ПАВ $12\text{ м}^2/\text{г}$.

Для оценки степени измельчения порошков могут быть использованы различные методы.

Дисперсность порошкообразных материалов может быть оценена величиной удельной поверхности единицы массы или объема порошка или полным зерновым гранулометрическим составом, представленным кривой распределения частиц по размерам.

Для определения гранулометрического состава применяют ситовой, микроскопический, седиментационный, рентгеновский и импульсный анализы.

Определение удельной поверхности порошков. В практике для оценки удельной поверхности порошков широко применяют методы определения газопроницаемости. Наиболее распространенные из них основаны на фильтрации воздуха через слой порошка при давлениях, близких к атмосферному, или при больших разрежениях.

Методы газопроницаемости позволяют измерять внешнюю поверхность порошков и определять средний (эквивалентный) диаметр частиц, являющийся критерием сравнительной оценки удельной поверхности.

Основными достоинствами методов газопроницаемости являются простота оборудования и расчета удельной поверхности и независимость определения $S_{уд}$ от химической природы исследуемых порошков. Недостаток методов газопроницаемости — это зависимость результатов от пористости образцов (величина удельной поверхности увеличивается с ростом относительной плотности пористого тела); точные результаты можно получить только в случае непористых округлых частиц порошков. Этими методами можно определить внешнюю поверхность без учета закрытой пористости.

Наиболее простым является метод Козени—Кармана (метод ПСХ-2). В основе этого метода лежит измерение сопротивления, оказываемого дисперсной средой протеканию разреженного или находящегося под атмосферным давлением воздуха или другого газа. Между сопротивлением протеканию газа через дисперсную среду и удельной поверхностью существует определенная связь.

Методы измерения удельной поверхности по газопроницаемости в условиях атмосферного давления дают удовлетворительные результаты только для грубодисперсных порошков с размером частиц более 100 мкм. Для более мелких порошков эти методы дают, как правило, заниженные результаты (в 2—7 раз ниже, чем $S_{уд}$, определенная методом низкотемпературной адсорбции азота). Однако благодаря простоте и высокой скорости проведения анализа этот метод широко применяется для сравнительной оценки дисперсности порошков.

Определение удельной поверхности порошков методом воздухопроницаемости проводится на приборах ПСХ-2 или ПСХ-4. Удель-

ная поверхность, определенная на этих приборах, связана со средним диаметром частиц порошка следующим соотношением:

$$D = \frac{60\,000}{dS_{уд}}, \quad (225)$$

где d — удельная масса порошка, г/см³; $S_{уд}$ — удельная поверхность, см²/г.

Адсорбционные методы являются наиболее точными, в том числе для тонкодисперсных порошков. Они позволяют измерить полную поверхность порошков, величина которой в значительной степени предопределяет технологические характеристики порошкообразных материалов. Наибольшее распространение получил метод низкотемпературной адсорбции азота (метод БЭТ). Этот метод позволяет измерять поверхности порошков в диапазоне от 0,1 до 200 м²/г с относительной погрешностью 2—5%. Он широко применяется в промышленности для испытаний порошкообразных материалов.

Определение гранулометрического состава порошков. Для определения гранулометрического состава порошков используются обычно ситовой, седиментационный и микроскопический анализы.

Наиболее распространен при технологическом контроле гранулометрического состава ферритовых порошков *ситовой метод*. Он состоит в рассеве порошка через ряд сит, из которых каждое ниже установленное имеет меньший размер ячеек, чем установленное выше. По окончании рассева остаток на каждом сите и на нижнем поддоне взвешивается. Рассев проводится на наборе стандартных сит, который помещается в вибровстряхиватель типа «Ротап». Процентное содержание данной фракции может быть определено по формуле

$$A = \frac{a_1 100}{a_1 + a_2 + a_3 + \dots + a_n},$$

где a_1, a_2, \dots, a_n — масса отдельных фракций.

Результаты гранулометрического анализа сводят в таблицу и представляют в виде кривых распределения.

Основным недостатком этого метода является ограничение минимального размера отверстий в ситах — 40 мкм, поэтому проводить гранулометрический анализ тонких порошков ситовым методом невозможно. Кроме того, результаты ситового анализа зависят от формы частиц. Ошибки могут также возникать в результате агрегирования частиц.

Гранулометрический анализ ферритовых порошков с фракциями, имеющими средний размер частиц менее 1 мкм, может быть проведен микроскопическим или электронномикроскопическим методами.

Микроскопические методы определения гранулометрического состава основаны на том положении, что отобранная проба по-

рошка имеет такой же гранулометрический состав, что и вся масса порошка.

Гранулометрический состав характеризуется распределением количества зерен по классам (%), поэтому определяются: 1) средний размер частиц по фракциям $d_{cp} = (d_{min} + d_{max})/2$; 2) средний объем частицы данной фракции $V_{cp} = d_{cp}^3$; 3) объем всех частиц фракции $V_0 = nd_{cp}^3/100$, где n — содержание частиц фракции, %; 4) суммарный объем всех фракций $V_{сум} = V_1 + V_2 + \dots + V_n$; 5) процентное содержание каждой фракции по объему $n = V_n/V_{сум}$.

Погрешность измерений составляет менее 3% для частиц размером 1 мкм и менее 1% для частиц размером более 10 мкм.

Преимуществом микроскопического метода является возможность определения доли конгломератов в пробе и формы зерен.

Недостатки метода: трудность получения достаточно представительной малой пробы; большая длительность анализа; трудности приготовления препаратов для исследования тонких порошков, склонных к агрегированию.

Электронная микроскопия расширяет возможности прямого метода исследования частиц порошков до размеров 50—100 Å. В некоторых случаях можно исследовать частицы размером до 10—15 Å. Электронная микроскопия позволяет различать скопление частиц и отдельные частицы и, кроме того, дает представление о состоянии поверхности.

Пробу порошка суспензируют в спирте и распыляют на предметное стекло. Далее отделяют пленку с напыленным порошком от предметного стекла и помещают ее на мелкоструктурную сетку в патрондержатель электронного микроскопа. Средний размер частиц порошков определяется обычно по микрофотографиям

$$a_{cp} = \frac{\sum a_i n_i}{\sum n_i}, \quad (226)$$

где n_i — число частиц размером a_i ; $\sum n_i$ — общее число частиц (500—1000).

По данным анализа строят кривую распределения частиц по размерам.

Седиментационный анализ находит широкое применение в практике. Он основан на экспериментальном определении скорости оседания суспензированных частиц порошка. Средние размеры частиц суспензии можно определить по формуле

$$6\pi\eta r\gamma = \frac{4}{3}\pi r^3(\rho_c - \rho_s)\omega^2 R,$$

где r — радиус частицы; η — вязкость среды; γ — конечная скорость частицы; ρ_n , ρ_s — плотность частицы и среды седиментации; ω — угловая скорость; R — расстояние частицы от центра вращения.

Метод весовой седиментации (взвешивание осадка, выпавшего из суспензии) благодаря своей высокой чувствительности занимает

ведущее место среди других методов седиментационного анализа порошков крупностью от 0,5 до 70 мкм. Для получения надежных результатов необходимо обеспечить качественное перемешивание суспензии в начале опыта.

Седиментационный метод позволяет определить гранулометрический состав порошков с погрешностью ~15%. Основная причина высокой погрешности — агрегация частиц. Недостатки метода: длительность анализа (несколько суток для тонких порошков) и увлечение в ускоренное оседание мелких частиц крупными.

Методы оценки химической активности порошков

Перечисленные методы позволяют прямо или косвенно определить дисперсность порошков. Для более полной оценки качества порошков необходимо оценивать их активность. Поскольку активность порошков в большой мере зависит от крупности частиц порошка, о ней можно судить по насыпной массе.

Насыпная масса, представляющая собой массу единицы объема свободно насыпанного порошка, определяется с помощью волюмометра. В дне воронки имеется сетка с диаметром отверстий 0,2—0,3 мм, через которую вручную протирается порошок, насыпавшийся по стеклам, наклоненным под углом 45° в подставленную вниз формочку. Порошок насыпается с избытком горкой и затем разравнивается (срезается) вровень со стенками формочки.

Насыпная масса определяется по формуле

$$\gamma = \frac{P_2 - P_1}{V} \text{ г/см}^3, \quad (227)$$

где P_1 — масса формочки, г; P_2 — масса формочки с порошком, г; V — объем мерки, см³.

Представление об активности может также давать скорость растворения исследуемых порошков в концентрированных кислотах. Следует ожидать, что скорость растворения будет зависеть не только от крупности частиц, но и от их активности. Предполагается, что легко слекающиеся порошки, т. е. порошки, обладающие большей скоростью диффузии в твердой фазе, будут быстрее растворяться в кислоте.

Величина усадки позволяет судить об активности порошков. Из исследуемых порошков после прокаливания прессуют пластины или цилиндрические образцы. Прессовки обжигают при 900° С в течение 3 ч. Усадку определяют по формуле $K_{uc} = V_1/V_2$, где V_1 и V_2 — объем изделия до и после спекания соответственно. Порошки с высокой активностью характеризуются усадкой до 1,3.

Влияние условий смешения и измельчения на свойства ферритов

Физико-химическое состояние определяет поведение порошкового материала в процессе спекания и оказывает существенное влияние на микроструктуру ферритов, их электрические, магнит-

ные и механические свойства. Увеличение дисперсности исходных порошков, как правило, приводит к повышению плотности и улучшению электромагнитных параметров ферритов. Однако тонкие порошки плохо прессуются и требуют для формообразования большого количества пластификатора, что ухудшает их спекаемость.

Применение активных порошков (измельченных в шаровой мельнице, ультразвуковом диспергаторе, атриторе) позволяет повысить плотность, начальную магнитную проницаемость, прямоугольность петли гистерезиса, получить более крупнозернистую микроструктуру, уменьшить ширину линии ферромагнитного резонанса, коэрцитивную силу, диэлектрические и магнитные потери. При этом также улучшается воспроизводимость свойств.

Использование активных порошков дает возможность проводить спекание при умеренных температурах, что позволяет избежать диссоциации и улета некоторых составляющих. У активных порошковых смесей исходных окислов реакция ферритообразования начинается при более низких температурах.

Когда необходимо уменьшить активность порошка, не изменяя его дисперсности (для получения высокооднородной, мелкозернистой микроструктуры, а также для того, чтобы добиться последовательного, а не одновременного прохождения процессов спекания и рекристаллизации), проводят дополнительную операцию — отжиг порошка после измельчения и смешения.

Таким образом, при смешении и измельчении необходимо регулировать технологические режимы для достижения дисперсности и активности порошков, обеспечивающих получение ферритов с заданными микроструктурой и свойствами.

Оборудование для смешения и измельчения

Многообразие требований, предъявляемых практикой к порошковым материалам и к способам их получения, привело к созданию разнообразных машин для измельчения. Необходимо, чтобы процесс был экономичен, длительность его минимальна, а измельчающий агрегат прост в эксплуатации и надежен в работе. Актуальной является также проблема снижения энергоемкости процесса измельчения.

Для тонкого измельчения применяют шаровые, вибрационные и струйные мельницы. Эффективность работы этих мельниц, экономичность и достигаемая область дисперсности зависят от материала стенок и мелющих шаров, от размера и количества шаров, от скорости и запыленности газом (в случае струйной мельницы), от частоты и амплитуды колебаний (в случае вибрационной мельницы) и т. д.

Выбор мельницы должен осуществляться с учетом конкретных свойств измельчаемого материала и условий его применения. В вибрационных мельницах материал загрязняется продуктами

износа мелющих тел, в струйных износ минимален, но велики потери материала, уносимого отработанным газом.

В производстве ферритов существенным является вопрос об износе мелющих тел и материала мельницы и загрязнения шихты (намола). Для уменьшения намола применяют стальные мельницы, футерованные резиной или твердосплавными пластинами, используют шары и барабаны из твердых сплавов, яшмы, полистирола. Некоторые из этих средств снижают эффективность измельчения и не позволяют получить порошки высокой активности.

Шаровые мельницы. Шаровая мельница представляет собой цилиндрический барабан, закрытый с торцов, внутри которого помещаются шары и обрабатываемый материал. Шаровые мельницы чаще используют для смешения исходных компонентов, реже — для измельчения ферритовых порошков. В шаровой мельнице обеспечивается лучшее смешение, чем в вибрационной. Коэффициент неоднородности смеси после смешения в шаровой мельнице составляет примерно 4%, кривая распределения частиц по размерам широкая, частицы имеют неправильную форму ($r_{\text{min}} = 1 \div 10$ мкм).

Энергонапряженность шаровой мельницы равна отношению полезной мощности к объему помольной камеры мельницы и может быть повышена при увеличении диаметра мельницы. Максимально достижимая в любой мельнице тонина помола пропорциональна энергонапряженности. Поэтому вращающаяся шаровая мельница не может быть эффективно применена для тонкого измельчения (минимальный диаметр частиц 40—60 мкм при сухом помоле, 1—5 мкм при мокром помоле). В связи с этим длительность смешения или измельчения иногда достигает десятков и сотен часов. При длительном помоле материал существенно загрязняется продуктами износа шаров, что необходимо учитывать при составлении шихты.

Достоинства шаровых мельниц: простота устройства, удобство в эксплуатации, высокая однородность получаемых смесей. Недостатками являются большая продолжительность процесса (10—100 ч), затрудненность тонкого измельчения, недостаточное использование объема барабана (40—45%), неоднородность размеров частиц размолотого материала.

Принцип действия шаровой мельницы заключается в следующем. При вращении помольной камеры мелющие тела увлекаются посредством сил трения и центробежного эффекта стенками, поднимаются на некоторую высоту и падают вниз, измельчая частицы материала в зоне соприкосновения шаров (рис. 98).

Качество помола зависит от выбора условий помола: скорости вращения барабана, загрузки барабана, количества и диаметра шаров. Диаметр шаров d выбирается в зависимости от диаметра барабана D . Критерий для определения диаметра шаров $d = i \sqrt[3]{D}$, где $i = 13 \div 32,5$ в зависимости от твердости измельчаемого материала.

Загрузка мельницы — заполнение шихтой и шарами объема корпуса — характеризуется коэффициентом заполнения $K_{\text{зап}}$, который для шаровой мельницы составляет 40—45%.

Размер загрузки шарами определяется тем, что необходимо устранить условия, при которых может возникнуть трение скольжения между шарами и стенкой барабана, и работой мельницы в режиме трения качения. При переходе от трения качения к трению скольжения (при увеличении коэффициента трения между шарами и корпусом барабана) снижается эффект массообмена на поверхности шаров — материал, в результате чего уменьшается производительность шаровой мельницы.

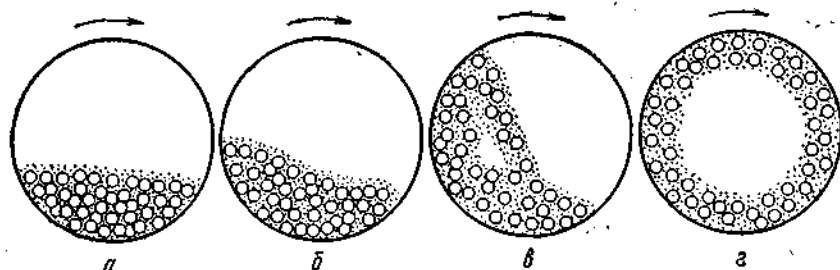


Рис. 98. Схема расположения шаров и порошка в шаровой мельнице в зависимости от скорости вращения барабана:
а — режим скольжения; б — режим истирания или перекатывания; в — режим удара и истирания; г — высокая скорость вращения

Оптимальные количества материала M , мелющих тел $Ш$ и воды B удовлетворяют соотношению $M : Ш : B = 1 : 8 : 1$.

Наибольший эффект достигается при загрузке массы (материала и воды) в количестве 1,1 к объему пустот между шарами (в шаровой мельнице при использовании шаров одинакового размера пустоты составляют 40% от общего объема шаров).

В процессе подготовки ферритовой шихты режим смешения может быть описан коэффициентом удельной загрузки шихты θ , показывающим, какое количество материала приходится на единицу поверхности шаров. Снижение удельной загрузки (например, при уменьшении размеров шаров) повышает однородность шихты. Так, замена шаров диаметром 20 мм на шары диаметром 8 мм уменьшает удельную загрузку шихты с 10 до 2 мг/мм² и снижает коэффициент неоднородности.

При смешении и измельчении шихты и ферритовых порошков используют шарообразные или цилиндрические керамические, стальные или твердосплавные мелющие тела. С повышением плотности мелющих тел истирающее действие повышается, уменьшается длительность смешения и возможность загрязнения шихты за счет намола.

Наиболее однородная и тонкодисперсная смесь может быть получена при использовании мелких шаров ($d = 5-8$ мм) одинакового размера, обладающих более развитой поверхностью

контакта с массой материала. Необходимый размер шаров выбирается в зависимости от размеров частиц исходных материалов.

Характер помола зависит от скорости вращения барабана и от суммарной величины поверхности мелющих тел. Число оборотов шаровой мельницы обычно невелико (60—100 об/мин) и ограничено числом $n_{кр} = 42,3/\sqrt{D}$ об/мин. При достижении $n_{кр}$ находящиеся внутри барабана тела под действием центробежного ускорения начинают вращаться вместе с барабаном (см. рис. 98, а). При скорости $n = 0,4-0,6n_{кр}$ шары поднимаются на некоторую высоту и продолжают свое движение под углом к горизонту. Этот режим перекатывания или истирания (см. рис. 98, б) является оптимальным для смешения.

При скорости $n = 0,78-0,8n_{кр}$ шары поднимаются на большую высоту, затем отрываются от стенки и падают вниз. Этот режим — режим удара и истирания — является оптимальным для измельчения (см. рис. 98, в).

Использование неоптимальных технологических режимов смешения неизбежно влечет за собой неконтролируемое варьирование свойств шихты и существенно снижает возможность получения высококачественных ферритов с надежной воспроизводимостью свойств.

Пример расчета режима смешения и измельчения в шаровой мельнице.

1. $D = 200$ мм; L (длина рабочего пространства мельницы) = 210 мм, объем рабочей камеры

$$V_k = \frac{\pi D^2 L}{4} = \frac{3,14 \cdot 20^2 \cdot 21}{4} = 6600 \text{ см}^3.$$

2. Валовой объем стальных шаров $d = 6$ мм

$$V_{ш} = \frac{6600 \cdot 42}{100} = 2780 \text{ см}^3.$$

3. Количество шаров $d = 6$ мм

$$n_{ш} = \frac{2780}{d^3 \sqrt{\frac{3}{4}}} = \frac{2780}{0,216 \cdot 0,865} = 14900 \text{ шт.}$$

4. Объем массы, равный зазору между шарами:

$$V_m = \frac{2780 \cdot 40}{100} = 1100 \text{ см}^3.$$

5. Объем, занимаемый твердой фазой (из расчета 46% воды):

$$V_{шихты} = \frac{1100 \cdot 54}{100} = 600 \text{ см}^3.$$

6. Навеска шихты ($\gamma = 0,8$ г/см³)

$$P = 600 \cdot 0,8 = 480 \text{ г.}$$

7. Объем воды

$$V_v = \frac{1100 \cdot 46}{100} = 500 \text{ см}^3.$$

8. Число оборотов барабана мельницы (критическое и докритическое):

$$n_{кр} = \frac{42,3}{\sqrt{D}} = 95 \text{ об/мин};$$

$$n_d = 0,65 \cdot 95 = 62 \text{ об/мин (для смещения);}$$

$$n_d = 0,8 \cdot 95 = 76 \text{ об/мин (для измельчения).}$$

Оптимальная длительность смещения устанавливается экспериментально.

Вибрационные мельницы. Вибромельница представляет собой частный случай шаровой мельницы с той разницей, что помещенным в контейнер обрабатываемому материалу и шарам сообщается гармоническое колебательное движение.

Вибрационные мельницы, как правило, применяют для измельчения. Применение вибрационных мельниц для смещения нецелесообразно, так как коэффициент неоднородности смеси в этом случае достигает 15%. По сравнению с шаровыми мельницами в вибрационных достигается более высокая дисперсность шихты, более узкая кривая распределения частиц по размерам ($r_{\min} = 0,1 \text{ мкм}$). Вибромельницы в десятки раз производительнее шаровых.

Высокая энергонапряженность вибромельницы приводит к интенсивному выделению тепла в помольной камере, поэтому необходимо в них применять принудительное охлаждение.

В настоящее время применяются вибромельницы объемом от 0,01 до 10 м³.

Удельные затраты энергии E при измельчении в вибромельнице определяют по формуле

$$E = \frac{N\tau 1000}{60G}, \quad (228)$$

где N — полезная мощность (мощность, потребляемая вибромельницей за вычетом мощности холостого хода), кВт; τ — продолжительность измельчения, мин; G — величина загрузки мельницы измельчаемым материалом, кг.

Длительность измельчения в вибрационной мельнице составляет 0,5—1 ч.

Достоинствами вибрационных мельниц являются возможность тонкого помола и значительного ускорения процесса, высокая производительность, активное использование объема барабана (~80%). К недостаткам вибрационных мельниц следует отнести низкую однородность получаемых смесей.

Принцип действия вибрационной мельницы заключается в следующем. Вибратор, сопряженный с электромотором, приводит массу шаров и измельчаемого материала в круговое колебательное движение. Загрузка мельницы, получая частые импульсы от стенок мельницы, совершает сложное движение: мелющие тела подбрасываются, соударяются, вращаются и скользят по стенкам мельницы. Частицы материала разрушаются, попадая в пространство между шарами. В вибромельнице всегда происходит дробление материала. Колебательные воздействия ведут к усталостному разрушению крупинки по наиболее слабым местам — дефектам структуры.

Эффективность измельчения в значительной мере зависит от загрузки мельницы, частоты и амплитуды вибрации. В производстве ферритов применяют вибромельницы с частотой вибрации $f = 3000$ кол/мин и амплитудой $A = 2$ мм, либо с $f = 1500$ кол/мин и $A = 4$ мм. Варьированием этих двух параметров можно регулировать интенсивность помола. Величина амплитуды вибрации A должна быть не меньше удвоенного размера наибольшей частицы загружаемого материала.

Эффективность измельчения оптимальна, когда весь объем рабочей камеры находится в сфере действия мелющих тел. Это бывает тогда, когда шары занимают примерно $\frac{3}{4}$ объема помольной камеры, а объем измельчаемого материала составляет 0,1—0,2 объема камеры ($K_{\text{зап}} = 80 \div 85\%$). На рис. 99 показано влияние загрузки мелющих тел и измельчаемого материала на кинетику помола ферритовых порошков в вибромельнице.

С уменьшением размеров исходного продукта и увеличением требований к его дисперсности необходимо уменьшить размеры шаров. Обычно применяют шары двух—трех размеров. В зависимости от исходного размера зерен измельчаемого порошка используются мелющие тела диаметром 12—18 мм.

Соотношение мелющих тел по диаметру и массе выбирают в зависимости от характера измельчаемого материала. Средние диаметры измельчаемых частиц d_2 и мелющих тел d_1 связаны с амплитудой A и частотой колебаний f уравнением

$$\frac{d_2}{d_1} = K_c \sqrt{\frac{A^2 f^2}{K}}, \quad (229)$$

где K_c — коэффициент, учитывающий зависимость скорости соударения от амплитудного значения скоростей движения; K — коэффициент, учитывающий физико-химические свойства измельчаемого материала.

Подвергаемый измельчению в вибромельнице материал не должен иметь средний размер кусков более 2 мм, в противном случае он должен быть подвергнут предварительному дроблению в другом агрегате (щековых дробилках, шаровых мельницах и др.).

Влияние материала и размера шаров на кинетику сухого вибромомла показано на рис. 100.

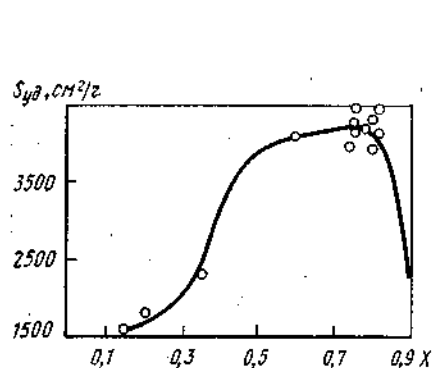


Рис. 99. Эффективность помола в зависимости от коэффициента заполнения X

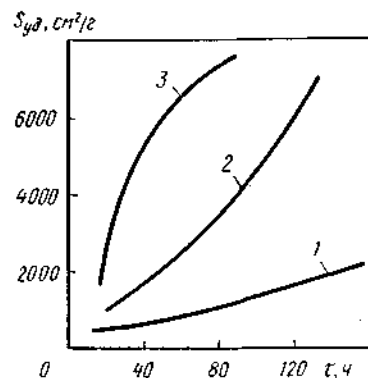


Рис. 100. Эффективность помола в зависимости от формы и материала шаров: 1 и 2 — корундовые шары (диам. 22 мм) и стержни (40×13 мм); 3 — стальные шары (диам. 8,5 мм)

Переход от весовой загрузки к объемной, уменьшение размера шаров, увеличение плотности материала шаров — факторы, способствующие увеличению дисперсности измельчаемого материала.

Пример расчета загрузки для вибромельницы:

$V_{ш}$ — объем шаровой загрузки (80—85% от объема барабана при сухом помоле, 70—80% — при мокром); V_m — объем порошка (40% от $V_{ш}$); γ — насыпная масса порошка, г/см³ (0,8); P — масса загружаемого материала, г:

$$P = V_{ш} V_m \gamma = 8000 \cdot 0,4 \cdot 0,8 = 2560 \text{ г.}$$

При мокром способе измельчения добавляется вода в количестве 50—80% от количества порошка.

Аттриторы. Принцип действия аттриторов состоит в следующем: в цилиндрическом корпусе с охлаждающей рубашкой вращается мешалка в пространстве, заполненном шарами. При быстром вращении мешалки, сообщаящей шарам и шихте вращательное движение, около вала образуется центральная воронка, засасывающая шары и сообщаящая им также вертикальное перемещение. В результате шары вместе с массой попадают в трубопровод, где происходит дополнительная циркуляция массы.

Число оборотов вала мешалки для аттритора емкостью 3—5 л можно плавно менять от 45 до 400 об/мин.

В аттриторе используют мелкие шары ($d = 5 \div 7$ мм), в результате чего значительно увеличивается активная мелющая поверхность. Соотношение $M : Ш : B = 1 : 10 : 1$.

При вращении мешалки против часовой стрелки лопасти перемешивают массу шаров и порошка в аксиальном и радиальном направлениях. При использовании дисковой мешалки мелющие тела активизируются более интенсивно и равномерно, чем в случае

мешалки штырьвого типа. Еще более (в два раза) увеличивается активизирующее воздействие на мелющие тела при работе кольцевой мешалки. Для получения тонкодисперсных и однородных по гранулометрическому составу порошков целесообразно использовать кольцевые мешалки.

Длительность помола в аттриторе составляет 3 ч и позволяет достичь удельной поверхности порошка $S_{уд} = 20 \text{ м}^2/\text{г}$.

Для тонкого измельчения используют также струйные, планетарные, вихревые, электромагнитные мельницы и ультразвуковые диспергаторы.

В СССР впервые разработаны общие принципы и созданы первые образцы измельчителей различных емкостей, основанных на использовании энергии взаимодействия постоянных магнитов в переменном магнитном поле. Аппараты с пульсирующим электромагнитным полем и магнитотвердыми мелющими телами являются одним из перспективных направлений для интенсификации процесса диспергирования.

4. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ФОРМОВАНИЯ ФЕРРИТОВЫХ ПОРОШКОВ

Основные методы формования ферритовых изделий

Формование, заключающееся в том, что заготовкам из порошков придаются форма, размеры, плотность и механическая прочность, необходимые для последующего изготовления изделий, является ответственным этапом технологического цикла получения ферритовых изделий, во многом определяющим их качество.

Механические и электромагнитные свойства спеченных ферритовых материалов в значительной степени определяются плотностью спрессованных из порошка брикетов и распределением плотности по объему. В свою очередь плотность заготовок и характер распределения пористости определяются рядом факторов, к числу которых следует отнести: способ прессования, давление прессования, размеры зерен частиц порошка и их гранулометрический состав, а также состояние поверхности частиц; степень искажения кристаллической решетки частиц; состояние поверхности стенок прессформы; наличие смазок.

В производстве ферритов применяются следующие основные методы формования изделий:

- прессование на гидравлических прессах в металлических прессформах;
- горячее литье под давлением из термопластичного шликера;
- мундштучное прессование на экструзионных машинах;
- изостатическое прессование с помощью газообразной или жидкой (гидростатическое) передающей среды;
- взрывное прессование;
- горячее прессование;
- вибрационное уплотнение.

Ферритовые порошки состоят из низкотекучих высокодисперсных частиц и не обладают достаточной пластичностью. Поэтому перед формированием в порошок добавляют органические связующие вещества, к которым предъявляются следующие основные требования: 1) высокая пластифицирующая способность, т. е. обеспечение необходимой пластичности при минимальном количестве пластификатора; 2) высокая летучесть при сравнительно низких температурах; 3) отсутствие нелетучих примесей, способных загрязнить прессуемый порошок и нарушить заданный химический состав; 4) низкие абразивные свойства (для уменьшения износа прессформ); 5) малая гигроскопичность; 6) способность к полному распределению в порошке.

Органические вещества, применяемые в качестве добавок к пресспорошку при производстве ферритов, делятся на смазки и связки или пластификаторы. Смазки используют для уменьшения внутреннего трения в процессе прессования и для обеспечения быстроты и целостности извлечения изделия из прессформы. Связки или пластификаторы применяют для увеличения плотности и сил сцепления в пресспорошке при заполнении прессформы.

При отсутствии связующих веществ требуемая высокая плотность прессзаготовок не может быть достигнута простым увеличением давления прессования, так как непластичный хрупкий материал растрескивается. Содержание пылевидных фракций в пресспорошке не должно превышать 10—15%, иначе прессуемость порошка значительно ухудшается.

Введение пластификатора позволяет снизить давление прессования, а также приводит к более равномерному распределению плотности в прессовке благодаря увеличению подвижности частиц. Это весьма важно при статическом прессовании брикетов сложной формы.

В качестве связующих веществ при производстве ферритов используются: поливиниловый спирт ПВС, парафин, искусственный воск, вода и другие вещества. Применение водосодержащих связок в некоторых случаях вызывает гидратацию окислов, что в дальнейшем при обжиге может повышать пористость деталей.

Для получения однородных по плотности заготовок необходимо равномерно распределить связку по объему пресспорошка. Для этого пресспорошок неоднократно протирают через мелкое сито.

Широко применяемые водные растворы поливинилового спирта $(\text{CH}_2-\text{HCOH})_n$ отличаются высокой пластифицирующей способностью и летучестью при сравнительно низких температурах (500—600° С). Для повышения плотности изделий желательно вводить минимальное количество связки, которое определяется мономолекулярным слоем, покрывающим всю поверхность частиц. Обычно в практике применяется 10%-ный водный раствор поли-

винилового спирта в количестве 7—10% (по массе). После введения связки пресспорошок сушат на воздухе до достижения определенной влажности.

Холодное прессование в прессформах

Различают сухое и мокрое прессование. В практике чаще используют сухое прессование. Мокрое прессование применяют при производстве текстурованных бариевых ферритов и ферроксианов. Сухое прессование — процесс уплотнения сухого или слегка увлажненного гранулированного порошка в металлической форме под высоким давлением. Влажность порошка обычно составляет 5—12%, если содержание влаги достигает 15%, происходит полусухое прессование. При прессовании необходимо создать равномерное давление по всей прессовке и устранить захват воздуха.

Порошок дозируют весовым или объемным методом. Весовую дозировку применяют при прессовании сравнительно крупных изделий. При автоматическом прессовании чаще всего используют объемную дозировку. Более равномерно порошок распределяется в вибрирующих прессформах.

Одной из многих характеристик, определяющих качество ферритов, являются геометрические размеры изделий. Неудовлетворительная воспроизводимость по размерам обусловлена прежде всего значительной нестабильностью коэффициента усадки прессовок в процессе высокотемпературного спекания. Величина коэффициента усадки существенно меняется в зависимости от физико-химических свойств порошка, условий прессования и обжига. Путем пробных обжигов выбирают прессформу, соответствующую коэффициенту усадки всей партии материала.

Различают одностороннее и двустороннее прессование. При двустороннем прессовании обычно получают изделие с большей плотностью и более равномерным распределением плотности по объему изделия (рис. 101). При прессовании длинных тонких изделий предпочитают двустороннее давление в прессформах, матрицы которых подвешиваются на пружинах. В момент сброса давления при обратном ходе верхнего пуансона матрица под действием силы сжатия пружин возвращается в исходное положение. При этом отпрессованное изделие удерживается только стенками матрицы.

Существует тесная связь между такими характеристиками порошков, как насыпная масса, гранулометрический состав, текучесть, прессуемость, и свойствами сырых прессовок, структурой и свойствами готовых ферритов. Текучесть порошка, характеризующая его способность вытекать из отверстия, зависит от размера и формы частиц, состояния их поверхности и коэффициента трения. Текучесть представляет собой отношение навески порошка (в граммах) ко времени его протекания через отверстие (в секундах).

Ферритовые порошки обладают низкой текучестью, обусловленной высокой дисперсностью частиц. Эти свойства ухудшают условия заполнения прессформы, особенно при автоматическом прессовании, так как в питающих рукавах образуются застои порошка, в результате чего форма заполняется неравномерно.

Для улучшения условий прессования, обеспечения требуемой сыпучести, постоянной объемной массы и уменьшения слеживаемости порошок подвергают грануляции. При этом из отдельных

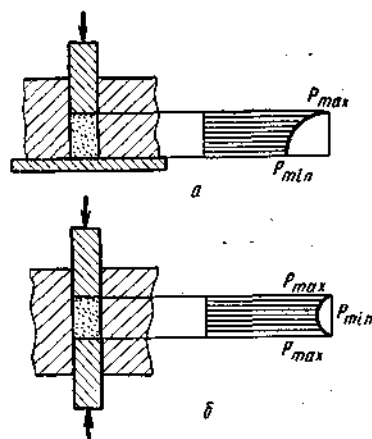


Рис. 101. Схема распределения плотности в прессовке при одностороннем (а) и двустороннем (б) прессовании

частиц порошка получают достаточно прочные зерна определенной величины («крупку»). Насыпная масса гранулированного порошка примерно на 50% выше

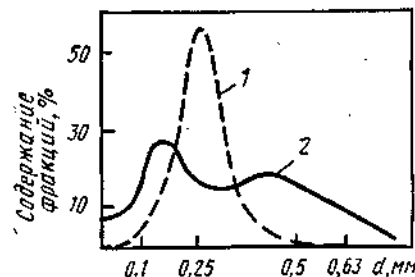


Рис. 102. Распределение гранул пресспорошков, полученных распылительной сушкой (1) и по обычной технологии — рассевом на вибросите (2)

по сравнению с исходным, что позволяет уменьшить размеры прессформы, увеличить производительность прессового оборудования и износостойкость инструментов.

Наиболее перспективный способ гранулирования порошков связан с применением распылительных сушилок. При этом грануляция может быть полностью механизирована и автоматизирована. Приготовление пресспорошков в распылительных сушилках позволяет улучшить его сыпучесть и прессуемость (рис. 102), а также повысить равномерность засыпки прессформы.

Процесс прессования складывается из следующих основных операций: 1) расчета навески и дозировки пресспорошка; 2) засыпки пресспорошка в матрицу прессформы; 3) прессования; 4) извлечения брикета из прессформы.

Навеску прессуемого порошка рассчитывают по формуле

$$F = V d_k \theta K_1 K_2, \quad (230)$$

где V — объем спеченного изделия, см^3 ; d_k — плотность беспористого компактного материала, г/см^3 ; θ — относительная плотность $\theta = 1 - \Pi/100$ (Π — пористость спеченного изделия, %); K_1 — коэффициент, учитывающий потери порошка при прессовании (1,005—1,01 в зависимости от точности изготовления дета-

лей прессформы); K_2 — коэффициент, учитывающий потери массы при спекании в результате выгорания примесей (1,01—1,03).

Плотность прессуемого порошка d_n определяется пикнометрическим методом или рассчитывается по формуле

$$d_n = \frac{100}{\frac{a_1}{d_1} + \frac{a_2}{d_2} + \dots + \frac{a_n}{d_n}} \text{ г/см}^3, \quad (231)$$

где d_1, d_2, \dots, d_n — плотность отдельных компонентов смеси, г/см^3 ; a_1, a_2, \dots, a_n — содержание отдельных компонентов в смеси, % (по массе).

В порошок, необходимый для получения партии определенных изделий, вводят раствор поливинилового спирта, тщательно его перемешивают, после чего несколько раз протирают через сито. Порошок с введенным в него пластификатором принято называть пресспорошком или прессмассой.

Давление прессования, как правило, подбирается экспериментально. Для этого определяют зависимость $d = f(P)$ для сырых прессовок и спеченных ферритов. Для каждого вида порошка существует оптимальное давление прессования, позволяющее достичь максимальной плотности готового изделия.

Прессовки сушат до влажности 3—5% (сутки при комнатной температуре), маркируют, затем измеряют их геометрические размеры (для определения коэффициента усадки), рассчитывают плотность, укладывают на подставки (шамотные, ферритовые и др.) и загружают в печь для высокотемпературного обжига или спекания.

Основное уравнение прессования, выражающее зависимость между давлением прессования P и относительным объемом прессовки β , представляет собой приведенный закон Гука:

$$\lg P = -m \lg \beta + \lg P_{\max}, \quad (232)$$

где P — давление прессования; P_{\max} — давление прессования, обеспечивающее получение прессовки с максимально достижимой плотностью; β — относительный объем прессовки; m — постоянная, учитывающая природу прессуемого материала (показатель прессования; он тем больше, чем больше насыпная масса, т. е. чем лучше прессуемость порошка).

На кинетику прессования оказывают влияние многие технологические факторы. Уплотнение идет тем активнее, чем выше температура и степень пластичности порошка. Плотность прессовки зависит от объемной массы порошка, она выше для порошков с округлой формой частиц. В обычных условиях повышение скорости прессования замедляет процесс уплотнения, что объясняется захватом воздуха. Наклепанный порошок уплотняется труднее.

В реальных условиях трение приводит к потере давления по высоте прессовки, а следовательно, к появлению неравномерной плотности по высоте, что ограничивает высоту прессзаготовки.

Полное давление прессования P называют **брутто давлением**:

$$P = P_1 + (-P_2) + P_3, \quad (233)$$

где P_1 — **нетто давление**, необходимое для уплотнения порошка; P_2 — **давление**, расходуемое на преодоление трения частиц порошка о стенки прессформы; P_3 — **сверхдавление**, связанное с неравномерностью распределения давления по объему прессовки.

Соотношение между P_1 , P_2 и P_3 зависит от дисперсности порошка, формы частиц и размеров изделия.

Трение порошка о стенки прессформы оказывает существенное влияние на величину и распределение пористости в прессовках, поэтому рабочие поверхности прессформы изготавливают по высокому классу точности, полируют и хромируют. В интервале давлений 1—10 тс/см² потери на трение частиц порошков о стенки матрицы настолько велики, что получение однородных по плотности брикетов уже при отношении высоты к диаметру 2:1 затруднено. Для более однородного распределения плотности применяют двустороннее прессование (см. рис. 101, б).

Потери давления на трение пропорциональны величине давления прессования. Так как уменьшение давления при статическом прессовании ведет к падению средней плотности брикета, то для получения большей равномерности плотности следует уменьшать коэффициент трения. Это достигается увеличением влажности массы, введением в порошок жидких и твердых смазочных веществ (масел, глицерина, воды, графита и др.). Для прессовок с отношением высоты к диаметру более 3:1 применение смазочных веществ позволяет значительно снизить давление, необходимое для достижения максимальной плотности.

Деформация сыпучего тела изменяет не только его форму, но и объем. Обычно при формировании высота заготовки по отношению к высоте насыпанного порошка уменьшается в три-четыре раза и более.

При прессовании в прессформах применяют относительно низкие давления прессования (1—6 тс/см²). Более высокое давление позволяет уменьшить пористость в обожженном состоянии, но неблагоприятно сказывается на свойствах изделия в связи с ухудшением обмена кислорода между ферритом и газовой средой при обжиге.

В процессе прессования происходит перераспределение частиц порошка и их деформация. При этом частицы могут претерпевать упругую и пластическую деформацию или хрупкое разрушение.

На рис. 103 показаны возможные схемы перемещения частиц порошкового материала. При сближении частиц может происходить увеличение площади контактных участков как без деформации частиц (а), так и с их деформацией (б); удаление частиц (в) уменьшает контактные участки и даже может разорвать контакт; скольжение частиц (г) сопровождается смещением контактных

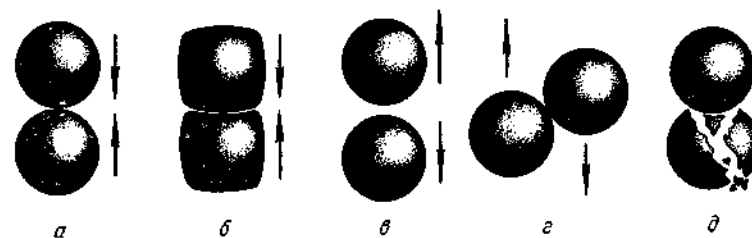


Рис. 103. Схема перемещения частиц порошков при формировании

участков; одновременно с перемещением частицы могут разрушаться вследствие хрупкой деформации (д).

Повышение прочности прессовки по мере роста давления происходит только до определенного максимума давления $P_{кр}$, выше которого образец растрескивается.

При исследовании процесса прессования большое значение имеют кривые зависимости плотности заготовки от давления прессования, которые могут иметь монотонный или скачкообразный вид.

При холодном прессовании в прессформе можно выделить следующие три стадии уплотнения (рис. 104):

а — **укладка частиц**. На этой стадии площадь контактных участков между частицами мала. Хаотически расположенные частицы образуют так называемые мостики, или арки. По мере увеличения давления мостики и арки разрушаются и частицы заполняют мелкие поры;

б — **упругая деформация**. Уплотнение происходит вследствие деформации частиц в области контакта. После выталкивания из прессформы заготовка сохраняет свои геометрические размеры. С ростом давления деформированные участки частиц не только увеличиваются по площади, но и захватывают все больший объем частиц;

в — **хрупкое разрушение, или пластическая деформация**. При высокой относительной плотности прессовки область деформации может распространяться на весь объем частиц. Поэтому с увеличением давления увеличивается роль прочности самих частиц порошка. После выталкивания из прессформы увеличиваются размеры прессовки.

Продолжительность второй стадии прессования для большинства ферритовых порошков исчезающе мала, обычно процесс прессования протекает путем непосредственного перехода первой стадии в третью. Отдельные стадии процесса прессования могут перекрываться. Оптимальные скорости прессова-

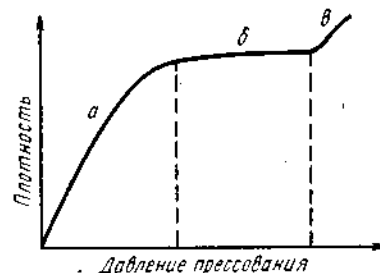


Рис. 104. Принципиальная схема кинетики уплотнения при прессовании

ния должны выбираться с учетом свойств соответствующей массы.

Расширение образца в направлении прессования, наблюдаемое после снятия давления, а иногда даже в течение нескольких дней после прессования (оно достигает 10%), называется упругим последствием. Это явление служит причиной увеличения пористости, а в некоторых случаях приводит к расслаиванию. Механизм и величина упругого последствия определяются многими факторами (давлением запрессованного воздуха, упругостью материала и др.). Влияние процесса расширения становится заметным после превышения некоторого критического значения начальной плотности.

Для выталкивания прессовки из прессформы требуется заметное усилие, которое называется давлением выталкивания. Оно обычно составляет 20—35% от давления прессования.

При прессовании воздух, запрессованный между частицами порошка, под действием прилагаемых усилий перемещается в область наименьшего давления, уменьшая тем самым силы сцепления между частицами и увеличивая упругие расширения, что при повышении давления прессования приводит к появлению трещин и расслоений в прессовке.

Уменьшение упругого последствия возможно с помощью *прессования в вакууме*. При этом образуются замкнутые поры, не заполненные газом, что приводит к увеличению критической плотности до $2P_{кр}$ и позволяет повысить как начальные, так и конечные плотность и прочность изделия. Вакуумное прессование проводится для масс с влажностью более 8%.

К основным недостаткам метода холодного прессования относятся: неоднородность прессовок по плотности (степень неоднородности возрастает с увеличением размеров деталей); появление расслоений; невозможность изготовления деталей высокого класса точности и сложной формы; высокая стоимость прессформ.

Преимуществами метода холодного прессования являются: простота технологического процесса по сравнению с другими методами; возможность механизации и автоматизации процесса с достижением высокой производительности (2000—3000 деталей в час); высокая точность воспроизводимости размеров изделий при минимальном расходе пластификатора, удаление которого происходит в процессе спекания и не требует дополнительных операций.

Изостатическое прессование

Известны три вида изостатического прессования: холодное изостатическое прессование, горячее изостатическое прессование и гидростатическое прессование. Ниже в качестве примера рассмотрено гидростатическое прессование.

При гидростатическом прессовании порошок без связки засыпают в эластичную оболочку (резина, пластмасса, алюминий,

каучук; оболочки из каучука выдерживают более 1000 прессовок) и помещают в рабочую камеру в виде прочного многослойного стального контейнера, заполненного жидкостью. Крышка камеры герметически закрывается, при помощи насоса в камере создается гидростатическое давление жидкости, которая равномерно давит на оболочку и сжимает порошок. При этом частицы порошка не перемещаются вдоль оболочки, благодаря чему прессуемая заготовка во всех точках любого сечения имеет одинаковую плотность.

Эластичная оболочка, свободно деформируясь, не препятствует усадке порошка при прессовании и предохраняет его от проникновения рабочей жидкости (воды, глицерина, масла).

В результате равномерного распределения давления по всем направлениям при гидростатическом прессовании снижается трение между частицами, уменьшаются расходы на изготовление прессформ, отпадает необходимость в связующем.

Эффективность гидростатического прессования применительно к получению прессовок с высокой плотностью объясняется не только отсутствием потерь на трение, но и отличием в условиях деформации частиц. При гидростатическом прессовании $P = P_1$.

На образцах, вырезанных из гидростатических прессовок, установлена идентичность значений их прочности на сжатие во всех направлениях, тогда как при прессовании в прессформах прочность является анизотропной.

Таким образом, основными преимуществами гидростатического прессования являются: отсутствие коробления и возможность изготовления изделий высокого качества с произвольным отношением длины к поперечному сечению.

Всестороннее сжатие можно осуществлять также с помощью газового изостатического прессования — давление на оболочку при этом создается различными газами при нормальной и повышенной температуре.

Недостатками гидростатического (и изостатического) прессования являются неточность размеров получаемых изделий и шероховатость их поверхности. Это делает обязательным последующую трудоемкую механическую обработку. Кроме того, при существующем оборудовании гидростатическое прессование характеризуется малой производительностью.

В отдельных случаях используют вибрационное, взрывное и мундштучное формование. Сведения о прессовании в магнитном поле приведены в разделе «Магнитотвердые ферриты».

Литье под давлением

Ферритовые изделия сложной формы изготавливают литьем под давлением. При литье усилия распределяются более равномерно, чем при прессовании, но усадка по направлению, параллельному потоку массы, всегда несколько отличается от усадки по

перпендикулярному направлению, что является причиной неравномерности распределения усилий при заливке форм.

Ферритовый порошок, высушенный после второго помола, просеивают через сито, смешивают при нагревании с термопластичным органическим пластификатором [$\sim 10\%$ (по массе)]. Из образующегося жидкого шликера после вакуумирования получают отливки намораживанием, литьем в кокиль (металлическую форму), сливным литьем, литьем под давлением, непрерывным литьем в фильеру. В производстве ферритов используют главным образом горячее литье под давлением. Горячее литье ферритовых заготовок осуществляют на специальных литейных аппаратах. Расплавленный шликер под давлением сжатого воздуха заполняет через питающее устройство прессформу, в которой шликер при охлаждении застывает, принимая заданную форму и размеры. Рабочий бак для шликера помещен в обогреваемый водой или минеральным маслом резервуар. Постоянная температура ($70-75^\circ\text{C}$) поддерживается с помощью терморегулятора. Для свободного выхода воздуха из заливаемой полости в прессформе имеются воздушные каналы (зазоры), расположенные в наивысших точках заполняемой шликером полости и в местах резких переходов.

Готовые отливки подвергают термообработке для удаления пластификатора и спеканию для получения изделий с необходимыми свойствами. В качестве пластификатора применяют голивиниловый спирт или парафин. Для улучшения смачивания поверхности порошка пластификатором и уменьшения вязкости шликера используют добавки ПАВ и разбавителей в количестве $4-14\%$ от массы пластификатора. Достаточной пластичностью обладает масса, состоящая из 86% порошка, $11,5\%$ парафина и $2,5\%$ олеиновой кислоты.

Преимуществами литья являются высокая чистота поверхности изделий, однородность плотности по объему изделия, высокие механическая прочность и производительность процесса. Кроме того, облегчается получение изделий сложной конфигурации и отсутствуют потери материала. К недостаткам метода следует отнести необходимость введения значительных количеств пластификатора.

Горячее прессование

Горячее прессование совмещает в себе сразу две операции — прессование и спекание, в результате чего существенно сокращается технологический процесс. Главным преимуществом метода является возможность получения изделий из порошков с плотностью, приближающейся к теоретической, что особенно важно для хрупких материалов.

Процесс спекания при горячем прессовании протекает относительно быстро, а для достижения заданной плотности возможно применение более низкой температуры, чем при обычном спекании.

При горячем прессовании ферритов можно выделить три стадии уплотнения. На первой стадии происходит интенсивный рост плотности (до 90%) путем сдвига и скольжения частиц, приводящих к деформации приконтактных зон частиц. На второй и третьей стадиях плотность приближается к теоретической. На второй стадии имеет место граничное скольжение частиц и объемная деформация, о чем свидетельствует появление линий скольжения в отдельных зернах.

На третьей стадии происходит объемная деформация всех зерен, увеличивается плотность линий

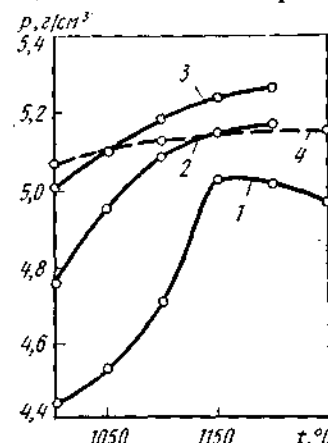


Рис. 105. Зависимость плотности феррита ρ от температуры и давления горячего прессования ($t = 30$ мин):
1 — $P = 100$ кгс/см²; 2 — $P = 300$ кгс/см²; 3 — $P = 500$ кгс/см²; 4 — горячее прессование ($P = 100$ кгс/см²) + отжиг 1200°C , 1 ч

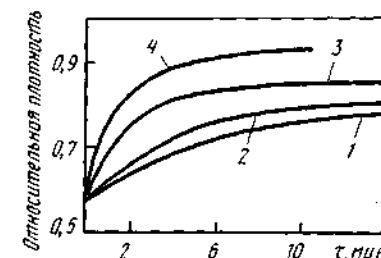


Рис. 106. Зависимость относительной плотности горячепрессованного феррита от длительности изотермической выдержки ($t = 1700^\circ\text{C}$) и давления:
1 — $P = 50$ кгс/см²; 2 — $P = 90$ кгс/см²; 3 — $P = 130$ кгс/см²; 4 — $P = 140$ кгс/см²

сдвига в каждом зерне. Три стадии уплотнения наблюдаются при давлениях $P_{\text{уд}} = 100$ кгс/см². Таким образом, уплотнение ферритовых порошков при горячем прессовании можно рассматривать как высокотемпературную ползучесть материала под давлением, обусловленную скольжением по границам зерен, поверхностной и объемной диффузией.

Величина давления при горячем прессовании составляет $200-400$ кгс/см², а скорость нагружения $400-600$ кгс/(см²·мин).

Свойства горячепрессованных ферритовых изделий существенно зависят от режима прессования. Значительная деформационная способность ферритовой шихты имеет место только в определенном температурном интервале (T_{min} — температура, при которой интенсивно развиваются диффузионные процессы, T_{max} — температура, при которой они заканчиваются). Границы его определяются гранулометрическим составом порошка и его активностью, режимом нагрева, выдержкой и условиями нагружения. На рис. 105 показана зависимость плотности феррита от температуры горячего прессования.

Для получения эффективного уплотнения при горячем прессовании размеры частиц ферритовой шихты должны быть не более 1 мкм. Порошок с частицами $\sim 0,1$ мкм имеет объемную усадку

при горячем прессовании около 50%, а с частицами 1 мкм — только 20%.

Независимо от степени пластичности материала и уплотнения (определяемого соотношением между температурой, давлением и временем выдержки) каждой температуре в случае горячего прессования отвечает минимальное давление, при котором может быть получена максимально достижимая плотность в течение короткого времени.

При небольших выдержках (менее 20 мин) не удается полностью пропрессовывать образец во всем объеме (рис. 106), он

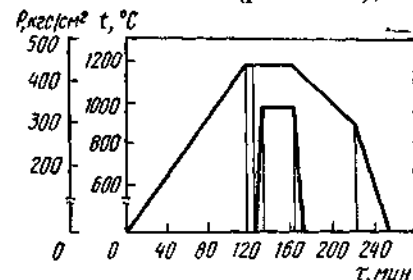


Рис. 107. Режим горячего прессования: верхняя кривая — температурная, нижняя — кривая изменения давления

получается состоящим из двух частей: внешней, плотной, и внутренней, с высокой пористостью. Поэтому для свободного выделения газов и получения плотных изделий при температуре, которая на 50—80° С ниже температуры начала заметной усадки, необходимо произвести выдержку без увеличения давления. Продолжительность выдержки обычно составляет 5—8 мин.

Механические свойства горячепрессованных ферритов значительно выше, чем обычно спеченных. Горячепрессованные ферриты легко поддаются механической обработке и могут быть получены с минимальными допусками по размерам.

Горячее прессование осуществляется следующим образом. Ферритовый порошок или предварительно спрессованную заготовку загружают в прессформу¹, которую помещают в печь, установленную на прессе. Нагрев производится с заданной скоростью до требуемой температуры и после кратковременной выдержки прикладывается давление. После некоторой выдержки давление снимают, печь выключают и заготовка охлаждается.

На рис. 107 представлена схема режима горячего прессования: изделие нагревается со скоростью, зависящей от его габаритов,

¹ Используется также «свободное» прессование, когда заготовка сжимается между двумя плоскими пуансонами, однако при этом происходит значительное форкоизменение образца.

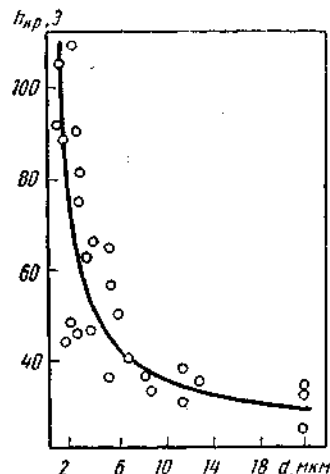


Рис. 108. Зависимость величины порогового поля $H_{кр}$ от размера зерна в феррите

до температуры, оптимальной для прессования ферритов данного состава; при этой температуре делается выдержка, чтобы выравнять температуру по сечению изделия; далее следует участок, характеризующийся постоянной скоростью нагружения. В этот период протекает значительная деформация (60—75% от общей деформации). Время выдержки при оптимальной температуре под давлением должно обеспечивать полное протекание процесса спекания, после чего нагрузку снимают и изделие охлаждается с требуемой скоростью.

При горячем прессовании ферритов пользуются прессформами из керамики и из жаропрочных сплавов на никелевой основе.

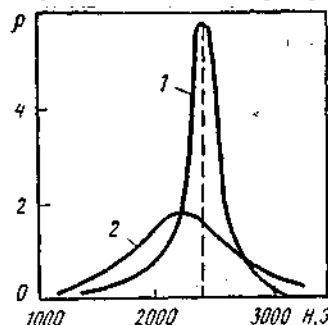


Рис. 109. Кривая ферромагнитного резонанса спеченного (1) и горячепрессованного (2) феррита (ρ — магнитные потери)

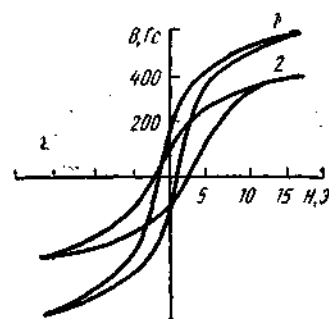


Рис. 110. Петля гистерезиса феррита системы Ni—Zn после спекания при 1300° С (1) и после горячего прессования при 1200° С (2)

В последнее время широко используются прессформы из карбида кремния, которые выдерживают высокие температуры и до 100 рабочих циклов.

Чтобы предотвратить сваривание поверхности спекаемого материала с торцами пуансона и стенками матрицы, применяют смазки и засыпки из Al_2O_3 , ZrO_2 и др.

Спекаемые порошки нагревают различными методами. Используя индукционный нагрев, можно повысить температуру от комнатной до заданной ($<1000^\circ C$) за 5—10 мин. При нагревании прессформы в силитовой печи нагрев продолжается 1—2 ч.

Применение высокоплотных горячепрессованных ферритов с регулируемой микроструктурой позволяет существенно повысить уровень пороговой мощности ферритовых СВЧ устройств (рис. 108) и увеличить срок службы магнитных головок контактной записи. Поскольку горячее прессование проводится при температурах на 150—200° С ниже температуры спекания обычного керамического процесса и продолжается всего 15—20 мин (к тому же феррит отделяется от прессформы слоем Al_2O_3 или ZrO_2), доступ кислорода к ферриту значительно затруднен. Кроме того, внутренние напряжения в горячепрессованных ферритах в 2,5 раза выше, чем в обычно спеченных. Все это обуславливает различие в свойствах горячепрессованных и обычно спеченных ферритов (рис. 109 и 110).

В ряде случаев изделия после горячего прессования подвергают дополнительной термообработке для улучшения свойств (рис. 111).

Для уменьшения потерь горячепрессованные ферриты обжигают на воздухе или в кислороде с последующим медленным охлаждением при 1100—1300°С в течение 1 ч (или применяют засыпки, содержащие в своем составе кислород, высвобождающийся при повышении температуры горячепрессованных ферритов).

Известны также процессы горячего изостатического прессования, а также горячего прессования при одновременном воздействии ультразвука.

При горячем прессовании явления рекристаллизации выражены гораздо сильнее, чем при обычном спекании прессовок, несмотря на то, что скорость роста зерен при горячем прессовании в 2—2,5 раза больше, чем при обычном спекании. С помощью горячего прессования можно получить ферриты однородной микроструктуры со средним размером зерна в 10—12 раз меньше, чем у ферритов, полученных обычным прессованием.

Основными преимуществами горячего прессования являются: возможность использования низких давлений; получение изделий с плотностью, близкой к теоретической при практически доступных давлениях; возможность получения мелкозернистой однородной микроструктуры и повышения механических свойств; сокращение длительности спекания. Недостатком метода горячего прессования следует считать увеличение износа матриц и необходимость в ряде случаев применения атмосферы кислорода.

Использование горячепрессованных ферритов с оптимальной зерновой структурой и химическим составом позволяет повысить предельные мощности ряда СВЧ устройств, существенно увеличить износостойкость головок для магнитной звуко- и видеозаписи, а также делает возможным в известных пределах изменять свойства нормализованных марок ферритов.

Физико-химические основы спекания ферритизованных порошков описаны в главе III. Следует отметить, что различные температурные режимы спекания непосредственно связаны с составом материала и требуемыми физико-механическими характеристиками ферритов. При этом технологическому контролю подлежат не только внешние условия процесса, но и структура полученных ферритовых изделий. Оптимальные режимы спекания для отдельных видов ферритов приводятся при их описании.

5. ПЕЧНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ФЕРРИТОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Для предварительного обжига ферритовой шихты обычно используют электрические или газовые вращающиеся печи периодического или непрерывного действия различной конструкции с рабочей температурой до 1200°С с прямым или косвенным нагревом обжигаемого порошка.

В барабанных печах обеспечивается возможность реверсивного вращения и наклона. Устройства, регулирующие горение, позво-

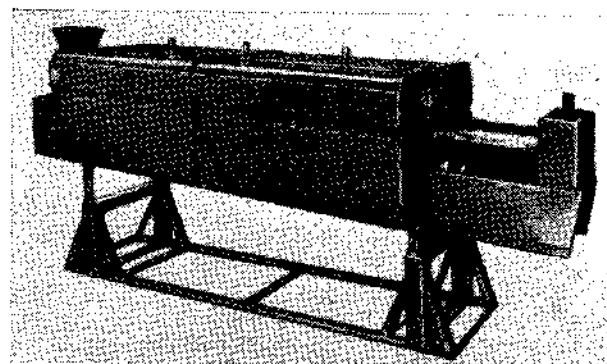


Рис. 112. Общий вид трубчатой печи косвенного нагрева для обжига ферритовой шихты

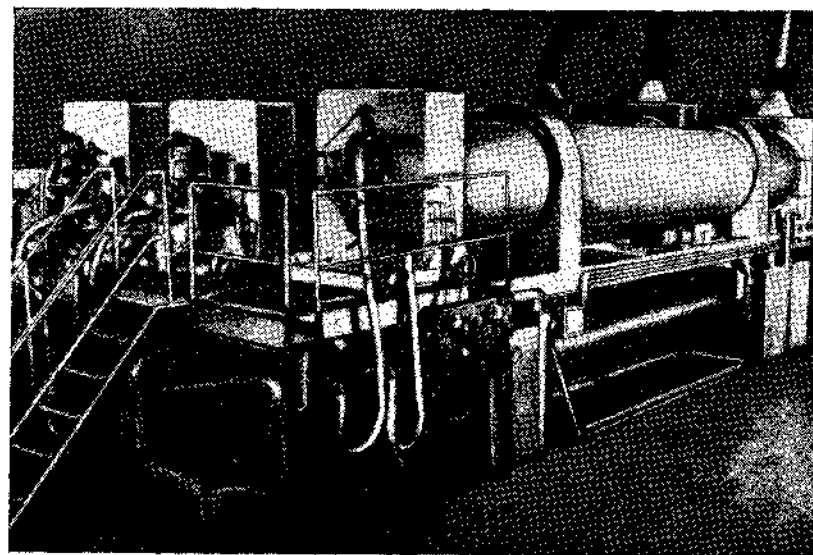


Рис. 113. Общий вид барабанной печи прямого нагрева для обжига ферритовой шихты

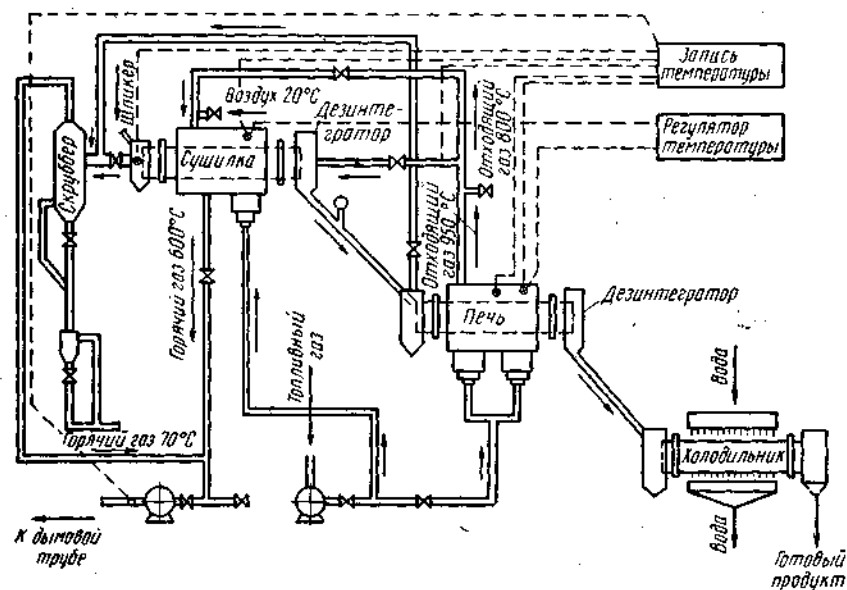


Рис. 114. Схема установки для обжига шихты Mn—Zn-ферритов

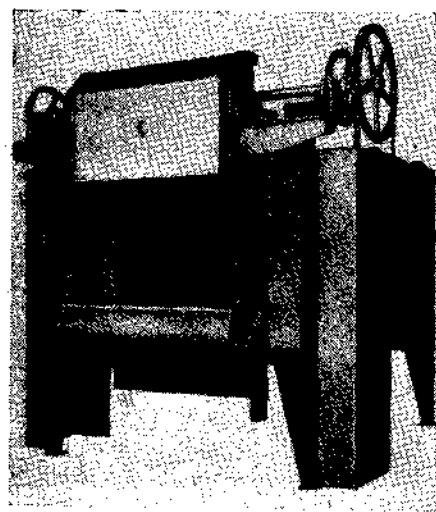


Рис. 115. Общий вид камерной печи периодического действия для спекания ферритовых изделий

ляют изменять состав атмосферы от окислительной до нейтральной. В зависимости от направления движения газов и материала барабанные печи непрерывного действия делятся на печи прямого нагрева] противоток в противоположных направлениях и движением материала и газов в одном направлении. При необходимости предохранить порошок от загрязнения продуктами сгорания применяют печи косвенного нагрева.

На рис. 112 и 113 показаны трубчатая и барабанная печи непрерывного действия.

Для предварительного обжига ферритовой шихты применяют также комплексные агрегаты. Так, для обжига шихты при изготовлении Mn—Zn-ферритов используют установку, состоящую из вращающейся сушилки, барабанной обжиговой вращающейся печи косвенного нагрева и вращающегося трубчатого холодиль-

ника. Схема такой установки приведена на рис. 114. Шихта в виде пульпы, содержащей до 50% влаги, поступает в сушилку, после чего она обрабатывается в дезинтеграторе и передается для ферритизации при температуре 1000—1100°С в течение 3,5 ч в печь, барабан которой вращается со скоростью около 1 об/мин. Обожженная шихта поступает во вращающийся холодильник.

Для спекания небольших партий изделий используют камерные электрические печи периодического действия (рис. 115).

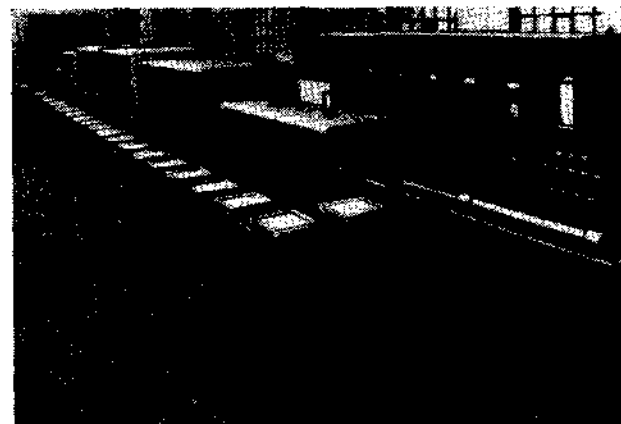


Рис. 116. Общий вид туннельной толкательной печи для спекания ферритовых изделий

В массовом производстве применяют туннельные печи непрерывного действия с зонами удаления связки, предварительного нагрева, спекания и контролируемого охлаждения (рис. 116). Известны также печи с шагающим и вращающимся подом.

6. ТЕРМОМАГНИТНАЯ ОБРАБОТКА ФЕРРИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Термомагнитной обработкой (ТМО) называется термообработка в присутствии магнитного поля, приводящая к изменению магнитной анизотропии. ТМО является эффективной для ряда ферритовых материалов, особенно при изготовлении магнитострикционных и некоторых магнитотвердых ферритов.

Процессы, сопровождающие ТМО ферритов, имеют диффузионный характер и связаны с дефектностью кристаллической структуры. Они приводят к изменению таких магнитных свойств ферритов, как магнитострикция и параметры петли гистерезиса.

Согласно теории, основным источником наведенной анизотропии является псевдодипольное взаимодействие между ближайшими атомными парами. При нагреве феррита до температуры несколько ниже температуры Кюри ионные пары могут изменить свою ориен-

тацию так, чтобы их оси заняли предпочтительное положение векторов намагниченности доменов. При охлаждении в магнитном поле предпочтительная ориентация доменов замораживается и наведенная магнитная анизотропия сохраняется. Для изотропных материалов ось наведенной магнитной анизотропии совпадает с направлением поля при ТМО.

Для ферритов основным источником магнитной кристаллографической анизотропии является анизотропное обменное взаимодействие. Используя теорию кристаллического поля, можно рассчитать энергию магнитной кристаллической анизотропии ферритов, которая обусловлена диполь—дипольным взаимодействием катионов.

Эффективность ТМО была подтверждена для ряда железоникелевых ферритов, содержащих от 40 до 50% (мол.) NiO и от 0 до 6,5% (мол.) FeO. Было установлено также, что при малой концентрации ионов Fe^{2+} величина коэффициента наведенной анизотропии K_n пропорциональна квадрату концентрации Fe^{2+} , что свидетельствует о направленном упорядочении пар ионов Fe^{2+} вдоль тетрагональных осей куба, ближайших к направлению поля при ТМО, и хорошо согласуется с теорией направленного упорядочения. Механизм наведенной магнитной анизотропии (НМА) для кобальтзамещенных ферритов предполагает упорядочение отдельных катионов. В этом случае при ТМО происходит миграция ионов кобальта в соседние положения.

Замещение в магнетите незначительных количеств железа кобальтом приводит к возникновению петли гистерезиса перминварного типа. Упорядочение ионов, ведущее к образованию петли гистерезиса перминварного типа, тесно связано с присутствием катионных вакансий в ферритах с избытком окиси железа. Образующиеся при диссоциации ионы двухвалентного железа и катионные вакансии облегчают диффузию ионов кобальта. Увеличение концентрации катионных вакансий оказывает положительное действие на результаты ТМО, что подтверждает катионный механизм диффузии ионов кобальта в кобальтсодержащих ферритах $Co_xFe_{3-x}O_{4+y}$ при $y > 0$.

Модель возникновения наведенной магнитной анизотропии в железо-никелевых и железо-никель-кобальтовых ферритах предполагает одновременное влияние анизотропии обменного взаимодействия и анизотропии электрического кристаллического поля, соответственно обусловленной спин-решеточной связью отдельных ионов и псевдодипольным взаимодействием ионных пар.

При ТМО происходит направленное упорядочение отдельных ионов и катионных пар, что приводит к изменению формы петли гистерезиса. Вместе с тем существенное повышение прямоугольности петли гистерезиса наблюдается лишь для некоторых главным образом кобальтсодержащих ферритовых композиций и при определенных режимах термической обработки. Например, медленно охлажденные от температуры Кюри ферриты, содержащие

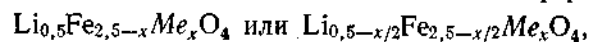
CoO и FeO, имеют перетянутую петлю гистерезиса (петля перминварного типа). Те же ферриты, быстро охлажденные от температуры Кюри, имеют округлую петлю гистерезиса. Эффект ТМО зависит не только от скорости охлаждения, но и от исходного состояния феррита, предшествовавшего ТМО.

Показано, что ТМО путем перехода через перминварную петлю приводит к прямоугольной петле гистерезиса в никель-цинковых, магний-цинковых, никелевых, магниевых, никель-магниевых и марганец-цинковых ферритах с избытком Fe_2O_3 , содержащих присадки кобальта.

В результате ТМО происходит уменьшение начальной и увеличение максимальной магнитной проницаемости.

Свойства ферритов после ТМО связаны с режимом охлаждения. Медленное охлаждение ($130^\circ C/ч$) без поля приводит к получению перетянутой петли гистерезиса. С ростом поля ($H_{ТМО}$) перетянутые петли превращаются в прямоугольные через округлые. При быстром охлаждении ферритов независимо от величины $H_{ТМО}$ перетянутых петель не наблюдают, а при термической обработке без поля петли гистерезиса имеют округлую форму, подобную форме петли при медленном охлаждении в слабых полях.

Эффект ТМО был обнаружен также для литийсодержащего феррита, в котором часть железа или лития замещена марганцем, никелем или цинком в соответствии с формулами:



где $Me = Mn, Ni$ или Zn , а $0 \leq x \leq 0,3$.

При ТМО литийсодержащих ферритов наведенная магнитная анизотропия является результатом направленного разупорядочения сверхструктуры 1 : 3 или направленного упорядочения ионных пар $Li^{1+}-Fe^{3+}$ в октаэдрических узлах решетки.

ТМО применяют также при получении магнитотвердых кобальтовых ферритов состава $3CoFe_2O_4 \cdot Fe_3O_4$, известных под названием ОР-магнитов. Ее широко используют и при изготовлении железо-никелевых магнитострикционных ферритовых материалов и в никель-кобальтовых ферритах 5ВЧ, 7ВЧ, служащих в устройствах для перестройки частоты.

7. МЕХАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ФЕРРИТОВЫХ ИЗДЕЛИЙ

Ферриты обладают высокой твердостью, повышенной хрупкостью и слабым сопротивлением ударным и изгибающим нагрузкам, поэтому одним из основных методов их механической обработки является шлифование с помощью абразивного инструмента. Обработку деталей из ферритов можно производить посредством плоского, круглого наружного и внутреннего шлифования, а также резкой и доводкой.

Трудоемкость механической обработки ферритовых заготовок после обжига зависит от качества самих заготовок и технических

требований, предъявляемых к качеству обрабатываемых поверхностей и точности размеров.

В процессе обжига происходит значительная (до 20%) усадка предварительно спрессованных ферритовых заготовок, которая даже для заготовок одной партии не является равномерной и зависит от состава ферритовой массы, режимов прессования и спекания. Кроме того, при высокотемпературном обжиге ферритовые заготовки деформируются. В связи с этим припуск на механическую абразивную обработку поверхностей деталей из ферритов должен быть не менее 1,5—2,0 мм.

От размеров обрабатываемых деталей зависят режимы механической обработки алмазным инструментом. С уменьшением линейных размеров резко уменьшается механическая прочность деталей из ферритов и возрастает возможность их хрупкого разрушения (возникновения трещин, сколов, выкрашивание, раскалывание). Поэтому необходимо уделять особое внимание способам и средствам установки и крепления деталей из ферритов на станке. При креплении деталей на круглошлифовальных станках в цанге, патроне и хомутике нужно пользоваться разрезными кольцами и втулками из текстолита, эбонита, оргстекла, алюминия и т. д.

При обработке тонких (менее 2 мм) пластин и плат, имеющих, как правило, кривизну после отжига, шлифование следует осуществлять при многократном переворачивании заготовок с одной стороны на другую, так как заготовки под действием магнитных закрепляющих сил слегка распрямляются, т. е. кривизна их несколько уменьшается. При этом также допускается крепление мастикой.

Ферриты шлифуют алмазными кругами на металлической, керамической и органической связках при обильном охлаждении с расходом охлаждающей жидкости не менее 5—6 л/мин.

Плоское шлифование производится на плоскошлифовальных станках с прямоугольным или круглым столом или на автоматах для шлифования мелких деталей. Окружная скорость круга при этом составляет 28—35 м/с при скорости продольной подачи 10—15 м/мин. Круглое наружное шлифование при отсутствии жестких требований по эксцентриситету и разностенности осуществляется на бесцентровых шлифовальных станках. В остальных случаях при шлифовании используют специальные оправки. Круглое внутреннее шлифование ведут на внутришлифовальных станках; для установки изделий используют шпиндельные оправки, в гнезде которых изделие зажимают по торцу прижимной гайкой.

В зависимости от формы и размеров заготовок ферриты режут с помощью алмазного инструмента на универсальных заточных станках, станках для резки кварца или полуавтоматах для резки кольцеобразной пилой. В последнем случае окружная скорость лежит в пределах от 15 до 20 м/с при скорости продольной подачи 0,018—0,025 м/мин и автоматическом выводе круга из зоны резания.

Для обработки ферритовых изделий широко используются различные ультразвуковые станки. Схема ультразвуковой обработки представлена на рис. 117. Движение зернам абразива, скалывающим микрочастицы феррита, сообщается концом концентратора с рабочим инструментом. Производительность ультразвуковой установки существенно зависит от условий отвода отработанного абразива и подачи свежего. Для этого применяется вращение обрабатываемой детали или рабочего инструмента. С помощью ультразвуковой обработки ферритовых изделий на глубину до 40 мм могут быть прошиты отверстия диаметром до 100 мм.

Крепление ферритовых элементов в радиотехнических устройствах производится путем пайки и клейки. При пайке ферритов используется ультразвуковой метод. Шероховатая поверхность феррита (40—80 мкм), керамики и металла перед пайкой тщательно очищается от жировых и прочих загрязнений путем промывки их в ультразвуковой ванне. Сухие ферритовые изделия, подлежащие лужению и пайке, следует хранить в эксикаторе. В зависимости от вида паяного соединения применяют различные припои типа Авиа-1, ПО90Ц и ПОИ-75. При этом предел прочности на сдвиг паянных мягкими припоями соединений алюминия с ферритом составляет 200—500 кгс/см².

Клеевые соединения феррита с ферритом, керамикой или металлом производятся с помощью клеев с последующей полимеризацией клеевого шва. Большое значение имеет подготовка склеиваемых поверхностей и очистка их от загрязнений. В зависимости от вида клея изменяется температура и продолжительность полимеризации. Предел прочности клеевых швов при сдвиге лежит в пределах 100—200 кгс/см².

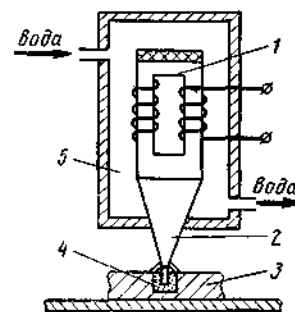


Рис. 117. Схема ультразвуковой обработки:

1 — магнитострикционный вибратор; 2 — концентратор с рабочим инструментом; 3 — обрабатываемая деталь; 4 — абразивная суспензия; 5 — охлаждающий бак

8. МАГНИТНОМЯГКИЕ ФЕРРИТЫ С ОКРУГЛОЙ ПЕТЛЕЙ ГИСТЕРЕЗИСА

Общие положения

Магнитномягкие или низкокоэрцитивные ферриты широко применяются в радиоэлектронике и приборостроении. Этим материалам свойственны высокие значения начальной и максимальной магнитной проницаемости и малая коэрцитивная сила. Кроме того, в зависимости от области применения их определяющими свойствами являются индукция насыщения и другие параметры петли гистерезиса.

Магнитные свойства некоторых простых ферритов со структурой шпинели

| Феррит | $\lambda_s \cdot 10^6$ (20° С) | K_1 , эрг/см ³ | $4\pi M_s$, Гс | T_c , °С |
|--|--------------------------------|-----------------------------|-----------------|------------|
| MnFe ₂ O ₄ | -5 | -28 · 10 ³ | 5000 | 300 |
| FeFe ₂ O ₄ | +40 | -110 · 10 ³ | 6000 | 580 |
| CoFe ₂ O ₄ | -110 | +0,9 · 10 ⁶ | 5300 | 520 |
| Mg Fe ₂ O ₄ | -6 | -25 · 10 ³ | 1500 | 450 |
| Li _{0,5} Fe _{2,5} O ₄ | -8 | — | 3900 | 690 |
| NiFe ₂ O ₄ | -26 | -62 · 10 ³ | 3400 | 585 |

В настоящее время в СССР и за рубежом разработано более 100 марок магнитномягких материалов на основе Ni—Zn, Mn—Zn, Li—Zn и других ферритов с начальной магнитной проницаемостью до 50 000 Гс/Э, применяемых в устройствах проводной и радиосвязи в диапазоне частот до 200 МГц. В зависимости от рабочих характеристик они служат в качестве сердечников трансформаторов, дросселей и магнитных антенн ($\mu_n = 400 \div 3000$ Гс/Э, диапазон до 5 МГц) и стабильных катушек индуктивности (диапазон до 1 МГц). Высокопроницаемые ферриты с μ_n от 5000 до 30 000 Гс/Э используют в диапазоне до 500 кГц в качестве сердечников магнитных головок и малогабаритных трансформаторов. Магнитномягкие ферриты с малыми потерями широко применяются для импульсных и широкополосных трансформаторов, в телевизионных и передающих устройствах и, кроме того, в качестве датчиков температуры.

Ранее указывалось, что начальная магнитная проницаемость связана с константой анизотропии, величиной внутренних напряжений и магнитострикцией. Уменьшение этих параметров способствует получению высоких значений начальной магнитной проницаемости. Поэтому в системе твердых растворов типа $Me_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ вследствие увеличения магнитной проницаемости перед точкой Кюри можно ожидать большой величины μ_n . Этот результат может быть также получен путем существенного уменьшения линейной магнитострикции насыщения λ_s при введении в системы ферритов магнетита, линейная магнитострикция насыщения которого в отличие от других феррошпинелей имеет положительное значение (табл. 52).

При спекании часть ионов трехвалентного железа в феррите может переходить в двухвалентное состояние. Поэтому при высоких температурах спекания можно ожидать уменьшения λ_s и соответственно увеличения μ_n . В связи с этим при получении высокопроницаемых ферритов температура спекания, как правило, выше 1200°С. Высокая температура спекания также благоприятно влияет на увеличение начальной магнитной проницае-

мости в связи с ростом среднего размера зерна (рис. 118) и уменьшением пористости материала.

В то же время необходимо отметить, что повышение температуры спекания ферритов ограничено, так как увеличение содержания в них Fe²⁺ сопровождается падением электросопротивления и ростом диэлектрических потерь.

Основными параметрами магнитномягких ферритов являются начальная магнитная проницаемость μ_n , максимальная начальная проницаемость μ_{max} , параметры петли гистерезиса: B_s , B_r , B_r/B_s , H_c — соответственно индукция насыщения, остаточная индукция, коэффициент прямоугольности петли гистерезиса, коэрцитивная сила. Большое значение имеют также характеристики $\text{tg} \delta_\mu$ или $\text{tg} \delta_\mu/\mu_n$ — тангенс угла потерь и относительный тангенс угла потерь, $f_{кр}$ — критическая частота, при которой начинается резкое увеличение потерь, и α_μ — относительный температурный коэффициент начальной магнитной проницаемости или T_{μ_n} — температурный коэффициент начальной магнитной проницаемости.

При равном значении начальной магнитной проницаемости μ_n параметры петли гистерезиса и характеристики потерь различных ферритов могут существенно различаться. Ниже рассматриваются основные виды магнитномягких ферритов.

Никель-цинковые ферриты

В основе составов промышленных никель-цинковых ферритов лежат твердые растворы с общей формулой $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$, где x изменяется от 0 до 0,7, и структурной формулой $Zn_xFe_{1-x}[Ni_{1-x}Fe_{1+x}]O_4$; $r_{Zn^{2+}} = 0,83$ Å; $r_{Ni^{2+}} = 0,74$ Å; $r_{Fe^{2+}} = 0,67$ Å. В зависимости от состава и условий получения свойства никель-цинковых ферритов могут существенно изменяться.

На рис. 119 показана зависимость магнитных моментов насыщения этих ферритов от содержания феррита цинка. Как следует из этого рисунка, для повышенного содержания цинка экспериментальные данные (сплошная кривая) сильно отличаются от теоретической пунктирной прямой. Максимальному магнитному моменту насыщения этой системы соответствует состав с 48% $ZnFe_2O_4$.

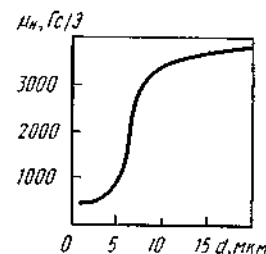


Рис. 118. Зависимость магнитной проницаемости μ_n от диаметра кристаллитов феррита состава 28,3% (мол.) MnO; 19,2% (мол.) ZnO; 52,5% (мол.) Fe₂O₄

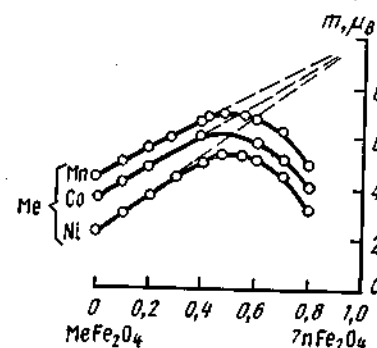


Рис. 119. Магнитные моменты насыщения твердых растворов ферритов Mn, Co, Ni и феррита Zn в зависимости от концентрации феррита цинка

На рис. 120 приведена зависимость μ_n в рассматриваемой системе от содержания окиси цинка и скорости охлаждения. Максимальное значение μ_n наблюдается для состава $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$. С увеличением содержания цинка в никель-цинковых ферритах падает температура Кюри системы. Поэтому с целью сохранения рабочей температуры этих материалов (до 60—80° С) содержание ZnO в них, как правило, не должно превышать 35% (мол.). Следует отметить, что никель-цинковые ферриты с высокими значениями μ_n (>300 Гс/Э) характеризуются узким интервалом рабочих температур (—20÷+60° С).

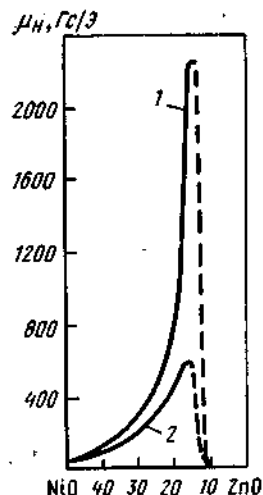


Рис. 120. Зависимость проницаемости никель-цинковых ферритов от состава при различных скоростях охлаждения: 1 — медленное охлаждение; 2 — быстрое охлаждение

На рис. 121 показана зависимость μ_n никель-цинковых ферритов от температуры.

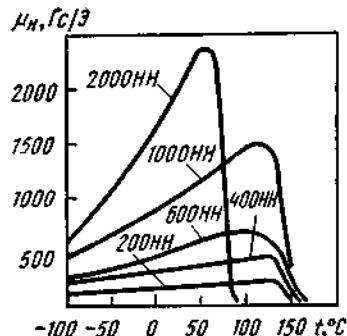


Рис. 121. Температурная зависимость начальной магнитной проницаемости μ_n образцов никель-цинковых ферритов

ритов от температуры, показывающая, что с увеличением μ_n зависимость ее от температуры растет.

Для получения высокой магнитной проницаемости необходимо применять сырые материалы с минимальным содержанием примесей. В то же время введением в состав феррита малых добавок некоторых окислов можно улучшить его свойства. Так, добавка Li_2O увеличивает μ_n ; введение окиси Al_2O_3 или Cr_2O_3 улучшает температурный коэффициент магнитной проницаемости T_{μ_n} ; добавка CoO улучшает частотные характеристики и повышает добротность никель-цинковых ферритов.

Высокие температуры спекания Ni—Zn -ферритов (1200—1350° С) объясняются необходимостью получения материалов высокой плотности. При этом в ряде случаев падение электропроводности компенсируют малыми добавками MnO или CoO .

Охлаждение следует проводить медленно. Практически для выбора оптимального режима спекания опробывают несколько различных режимов.

На рис. 122 показана зависимость магнитной проницаемости и тангенса угла магнитных потерь никель-цинковых ферритов с различной μ_n от поля, а на рис. 123 — от частоты. С увеличением μ_n ее зависимость от H и f становится более резкой.

Никель-цинковые ферриты подвержены старению, т. е. с течением времени изменяется их магнитная проницаемость. Механизм этого процесса описан выше. Обычно основные изменения свойств наблюдаются в течение первого года после изготовления феррита. Интенсивность старения зависит от состава, структуры, условий синтеза, термической обработки. Для стабилизации параметров ферритов проводят искусственное старение при температуре 100—500° С в течение 10—200 ч с последующим медленным охлаждением. Для никель-цинковых ферритов остаривание обычно

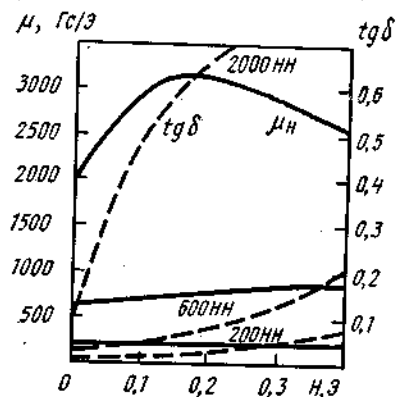


Рис. 122. Зависимость тангенса угла потерь $\text{tg } \delta$ (— — —) и магнитной проницаемости μ (—) от поля при $f = 100$ кГц для образцов никель-цинковых ферритов

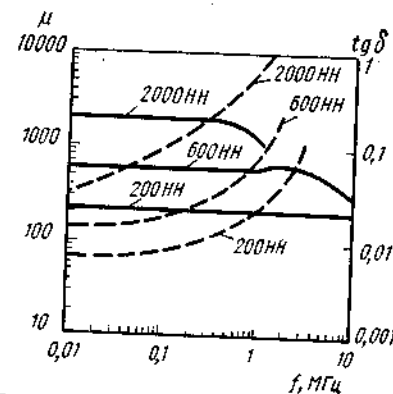


Рис. 123. Частотная зависимость магнитной проницаемости μ (—) и тангенса угла потерь $\text{tg } \delta$ (— — —) образцов никель-цинковых ферритов

производят при температуре 100° С в течение 60—150 ч. После искусственного старения магнитная проницаемость феррита, как правило, не изменяется с течением времени.

Магнитномягкие ферриты применяются в самой разнообразной аппаратуре в слабых и сильных полях. При этом диапазон рабочих частот достигает десятков мегагерц. Изделия могут иметь разнообразные форму и размеры: кольца, Ш-, Е-, П-образные, броневые сердечники, стержни, трубки, раструбы, прямоугольные и цилиндрические антенны. Преимущество кольцевых сердечников — малое рассеяние магнитного потока, недостатки — малая стабильность параметров, отсутствие возможности плавной регулировки индуктивности. Броневые сердечники используют с подстроечниками, перемещая которые можно менять индуктивная стабильность контура. Относительно низкая температурная стабильность Ni—Zn -ферритов может быть частично компенсирована в схемах путем применения сердечников с регулируемым воздушным зазором. В зависимости от величины магнитной про-

нищаемости область применения никель-цинковых ферритов может быть разделена на три группы:

1. $\mu_n > 600$ Гс/Э. В качестве сердечников высокочастотных трансформаторов для частот до нескольких мегагерц (в этом диапазоне ферриты имеют малые значения $\text{tg } \delta$); в магнитных усилителях (эти ферриты имеют более крутое изменение проницаемости при подмагничивании по сравнению с другими высокопроницаемыми материалами); в качестве дросселей, индуктивность которых должна сильно изменяться при изменении силы тока в обмотке, при этом μ_n достигает 12000—15 000 Гс/Э;

2. $\mu_n = 100 \div 600$ Гс/Э. В качестве сердечников катушек индуктивности для частот от 50 кГц до нескольких мегагерц. Основные требования, предъявляемые к материалам этой группы, — относительно низкие коэффициенты потерь и высокая температурная стабильность.

3. $\mu_n < 100$ Гс/Э. Материалы этой группы обладают улучшенными высокочастотными свойствами и могут применяться вплоть до 200 МГц. Никель-цинковые ферриты с $\mu_n = 10 \div 100$ Гс/Э используют в радиоприемных устройствах, работающих в области УКВ, а никелевые ферриты — в диапазоне СВЧ.

Марганцевые ферриты

Марганцевые ферриты применяют во многих радиотехнических устройствах в широком диапазоне частот.

Кристаллическая структура и химические характеристики марганцевого феррита описаны в гл. I и III. При этом показано, что 80% ионов Mn^{2+} находятся в А-положениях: $\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}[\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4]$.

Получение марганцевого феррита при спекании в атмосфере воздуха практически невозможно. Исключение составляет метод резкой закалки, позволяющий избежать окисления марганца. Однако появляющиеся при этом закалочные напряжения ограничивают его практическое применение. Поэтому при производстве марганцевых ферритов применяют охлаждение в вакууме, когда не происходит заметного окисления марганца, что позволяет получать материалы с достаточно стабильными свойствами.

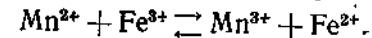
Марганец-цинковые ферриты

Известно большое количество промышленных ферритов на основе твердых растворов системы Mn—Fe—Zn—O . Химические свойства этих материалов описаны в гл. III.

У плотных крупнозернистых образцов Mn—Zn -ферритов, приготовленных из очень чистых исходных материалов и спеченных в защитной атмосфере, получены значения μ_n до 50 000 Гс/Э и выше.

Температура спекания этих ферритов, как правило, лежит в пределах 1300—1400°С и соответствует области устойчивости

шпинели. Одной из задач технологии получения Mn—Zn -ферритов с заданными параметрами является разработка оптимального режима охлаждения. Исследования феррита состава $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+y}$ показали, что зависимость $\gamma = f(x)$ в области $x \approx 1$ носит аномальный характер (рис. 124) и связана с реакцией:



Таким образом, практически избежать полностью перехода Mn^{2+} в Mn^{3+} не представляется возможным даже при полном отсутствии кислорода в системе.

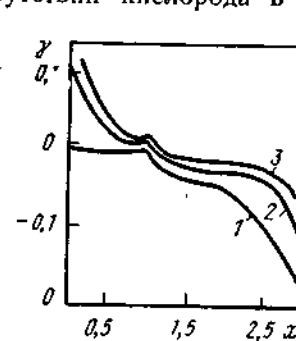


Рис. 124. Зависимость γ от x для феррита $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+y}$:
1 — $P = 1$ атм; 2 — $P = 0,21$ атм; 3 — $P = 0,9 \cdot 10^{-3}$ атм

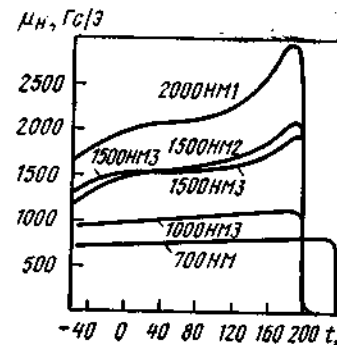


Рис. 125. Температурная зависимость начальной магнитной проницаемости μ_n образцов марганец-цинковых ферритов

В зависимости от состава, размеров и требуемых электромагнитных параметров на практике используют специальные программы вакуумного охлаждения, обеспечивающие создание в вакуумных камерных печах требуемого парциального давления кислорода. В туннельных печах спекание проводят в контролируемой атмосфере из смеси азота (или аргона) с кислородом.

Условия получения Mn—Zn -ферритов с высокими значениями μ_n состоят в следующем: 1) в спеченном изделии должно сохраняться определенное соотношение между содержанием Me^{2+} , Me^{3+} и Fe^{2+} в соответствии с формулой $m\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{MnO} \cdot p\text{FeO} \cdot q\text{ZnO}$, где m, n, p, q — % (мол.); $m + n + p + q = 100\%$; $m = 50$, $24 < n < 38$; $0,3 < p < 7,5$; 2) количество примесей в сырых материалах должно быть минимальным; 3) режим спекания должен обеспечить получение материала с плотностью не менее чем 90% от теоретической.

Температурная зависимость начальной магнитной проницаемости марганец-цинковых ферритов показывает увеличение μ_n с ростом температуры и характеризуется рядом максимумов, наибольший из которых расположен вблизи точки Кюри (рис. 125). Положение этих максимумов связано с составом и катионным распределением в материале.

Начальная магнитная проницаемость поликристаллических ферритов существенно зависит от среднего размера кристаллитов.

Оптимальная величина зерна $Mn-Zn$ -феррита с $\mu_n \approx 300$ Гс/Э и малыми потерями составляет 5—10 мкм.

Основные преимущества $Mn-Zn$ -ферритов состоят в высоких значениях начальной магнитной проницаемости, низких магнитных потерях, высокой термостабильности магнитной проницаемости. К недостаткам $Mn-Zn$ -ферритов относятся относительно высокие диэлектрические потери (что ограничивает частотный диапазон применения этих ферритов) и известная склонность к старению.

Для стабилизации параметров $Mn-Zn$ -ферритов проводят искусственное старение путем нагрева до 120—150°С и выдержки в течение 50—70 ч.

Маркируются отечественные $Mn-Zn$ -ферриты цифрой, соответствующей значению μ_n и двумя буквами НМ, что означает низкочастотный марганец-цинковый феррит, например, 2000НМ.

Порошки марганец-цинковых ферритов получают в промышленных условиях по керамической технологии с помощью термического разложения сернокислых солей. При этом используют сернокислые соли $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$; $MnSO_4 \cdot 7H_2O$; $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$. Обжиг брикетов, спрессованных при $P_{уд} = 0,5$ тс/см², производится в шахтных печах при 1000°С и выдержке 8 ч. Температура предварительного обжига составляет 900—1100°С.

Технологический цикл может быть сокращен, а свойства готовых ферритов улучшены при использовании распылительной сушки суспензий. Оптимальные электромагнитные характеристики марганец-цинковых ферритов достигаются в очень узком интервале содержания Fe_2O_3 , которое может меняться в зависимости от физико-химических свойств ферритовых порошков. Поэтому при получении $Mn-Zn$ -ферритов часто применяют двухгрупповую технологию. Изготавливают две партии порошков (А и Б), отличающихся содержанием Fe_2O_3 в шихте на 1% (по массе) от заданного для данной марки феррита. Из этих партий порошков готовят пробные смеси с различным содержанием составляющих, прессуют, спекают образцы и определяют их электромагнитные параметры, после чего находят оптимальное соотношение составов А и Б, удовлетворяющее требованиям, предъявляемым к свойствам феррита.

Для увеличения μ_n и улучшения ее температурной стабильности одновременно вводят CoO и TiO_2 .

Феррит железа

Магнетит — единственный феррит, широко распространенный в природе в чистом виде — является ферроферритом с химической формулой $Fe_3O_4 = FeO \cdot Fe_2O_3 = Fe^{2+}Fe^{3+}_2O_4$ и структурой обращенной шпинели. Его структурная формула имеет вид $Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4$.

Основные характеристики магнетита следующие: B_s — до 6000 Гс, $H_c = 5-200$ Э, μ_n — до 70 Гс/Э, $T_c = 585^\circ\text{C}$, $\rho =$

$= 10^{-2}$ Ом·см, $\lambda_s = +40 \cdot 10^6$. Наименьшей H_c и наибольшим магнитным моментом обладает однофазный материал стехиометрического состава. Магнетит может быть получен искусственным путем — окислением производных двухвалентного или восстановлением трехвалентного железа.

Для магнетита характерна положительная константа магнитоstriction, что используется для частичной компенсации магнитоstriction и повышения магнитной проницаемости ряда магнитномягких ферритов.

Литий-цинковые ферриты

Ферриты системы $Li_2O-ZnO-Fe_2O_3$ отличаются высокими значениями ρ (10^4-10^7 Ом·см) и T_c , низкими потерями и малой магнитоstriction насыщения λ_s . С увеличением содержания цинкового феррита и повышением температуры спекания возрастает магнитная проницаемость, однако одновременно снижается температура Кюри, растет температурный коэффициент магнитной проницаемости.

Наибольшие значения магнитной проницаемости (300—360 Гс/Э) наблюдаются вблизи составов, содержащих 60% (мол.) Fe_2O_3 , 5% (мол.) Li_2O и 35% (мол.) ZnO .

Низкие потери и хорошие частотные характеристики наблюдаются в составах с более низкой проницаемостью.

Медные ферриты

Известны ферриты одновалентной и двухвалентной меди. Феррит $Cu_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ самостоятельного значения не имеет. Он может присутствовать как компонент в твердых растворах с другими ферритами. Феррит $CuFe_2O_4$ имеет большое практическое значение благодаря низкой температуре плавления. Более устойчивая при обычных условиях окись меди CuO легко разлагается при 1026°С и превращается в закись меди Cu_2O , температура плавления которой составляет 1235°С. В процессе спекания ферритов, содержащих медь, образуется жидкая фаза, что способствует ускорению процессов спекания и рекристаллизации и в конечном счете повышению магнитных свойств.

Феррит $CuFe_2O_4$ имеет структуру обращенной шпинели. При медленном охлаждении она тетрагонально искажена. При закалке с 760°С материал характеризуется неискаженной структурой.

Медно-цинковые ферриты

В системе $CuO-ZnO-Fe_2O_3$ могут быть получены ферриты с высокой и низкой μ_n . Оптимальные высокочастотные характеристики их соответствуют составу, близкому к стехиометрическому.

Окись цинка вводится в медный феррит в количествах менее 30% (мол.), обеспечивающих существенное повышение μ_n при сохранении требуемых температурных характеристик.

ТАБЛИЦА 53

Изменения μ_n и плотности d Cu—Zn ферритов
(состава 20 : 30 : 50) в процессе термической обработки

| Предварительная обработка | Температура спекания, °C | | | | | | | |
|------------------------------|--------------------------|----------------------------|-------------------|----------------------------|-------------------|----------------------------|-------------------|----------------------------|
| | 1100 | | 1150 | | 1200 | | 1250 | |
| | μ_n , Гс/Э | d , г/см ³ | μ_n , Гс/Э | d , г/см ³ | μ_n , Гс/Э | d , г/см ³ | μ_n , Гс/Э | d , г/см ³ |
| Смесь окислов | 118 | 3,60 | 175 | 3,75 | 285 | 4,05 | 295 | 4,45 |
| Однократная обра- ботка | 148 | 3,75 | 260 | 4,10 | 390 | 4,55 | 1230 | 4,85 |
| Двукратная обработка | 154 | 3,90 | 310 | 4,25 | 450 | 4,80 | 1290 | 5,00 |
| Трехкратная обра- ботка | 155 | 3,95 | 340 | 4,45 | 1000 | 4,95 | 1580 | 5,10 |

Особенностями технологии изготовления медно-цинковых ферритов являются многократные обжиги и помолы шихты (табл. 53), а также использование кислородной атмосферы при диффузионном обжиге и спекании.

Кобальт-цинковые ферриты

Моноферрит кобальта характеризуется большим по величине и положительным по знаку коэффициентом магнитной кристаллографической анизотропии (до $4 \cdot 10^6$ эрг/см³), высокими значениями намагниченности насыщения ($I_s = 425$ Гс), температуры Кюри ($T_c = 520^\circ\text{C}$) и коэрцитивной силы ($H_c = 400$ Э).

Добавки кобальта к другим ферритам используют для компенсации константы магнитной кристаллографической анизотропии и уменьшения температурного коэффициента магнитной проницаемости, улучшения магнитоупругих свойств ферритовых резонаторов, повышения добротности и улучшения частотных характеристик материала. Она также используется для образования текстуры при ТМО и получения прямоугольной петли гистерезиса.

В системе стехиометрических кобальт-цинковых ферритов можно достичь высоких значений намагниченности ($4\pi I_s \gg 5000$ Гс). Однако начальная магнитная проницаемость этих ферритов невелика, например, для состава $\text{CoFe}_2\text{O}_4 : \text{ZnFe}_2\text{O}_4 = 1 : 1$ она составляет 30 Гс/Э.

9. ФЕРРИТОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ПРЯМОУГОЛЬНОЙ ПЕТЛЕЙ ГИСТЕРЕЗИСА

Требования к ферритовым материалам
для получения в них прямоугольной петли гистерезиса

Ферритовые материалы со спонтанно прямоугольной петлей гистерезиса (ППГ) с момента их появления в 50-х годах широко применяются для изготовления различных магнитных элементов

устройств автоматики и вычислительной техники. Отличительной особенностью ферритовых материалов с ППГ является высокое значение относительной остаточной индукции $\alpha = B_r/B_m$ (0,90—0,94), называемое прямоугольностью петли гистерезиса. Относительная остаточная индукция зависит от напряженности поля, изменяясь в режимах статического или квазистатического перемагничивания от весьма малых значений до 0,89—0,94.

Для оценки прямоугольности петли гистерезиса поликристаллических ферритовых материалов с ППГ используют обычно

два основных параметра — коэффициент прямоугольности α , величина которого зависит от наклона горизонтального участка петли гистерезиса в области от B_m до B_r (участок I на рис. 126) и коэффициент квадратности β , связанный с наклоном горизонтального участка петли гистерезиса в области от B_r до угла петли (участок II). Кроме того, для оценки формы петли гистерезиса имеет значение острота («резкость») угла петли (участок III) и крутизна вертикального участка петли гистерезиса (участок IV). Количественно $\beta = B_{0.5H_m}/B_{H_m}$. Часто для характеристики параметра квадратности петли гистерезиса используют отношение поля трогания коэрцитивной силы H_r/H_c , где H_r — напряженность поля, соответствующая уменьшению остаточной индукции B_r на 10%.

Оценка физических параметров феррита с помощью коэффициента β требует учета целого ряда свойств материала. Величина наклона горизонтального участка II, характеризующая квадратность петли гистерезиса, практически определяется теми же физическими свойствами материала, что и прямоугольность петли гистерезиса, в частности степенью магнитной и структурной однородности. Однако резкость угла петли гистерезиса и крутизна ее вертикального участка (участки III и IV), также определяющие квадратность петли гистерезиса, связаны с неоднородностью структуры материала.

Основные технические требования к ферритовым материалам с ППГ состоят в следующем: высокие прямоугольность, квадратность петли гистерезиса, температурная стабильность этих свойств и хорошая их воспроизводимость. В общем случае по-

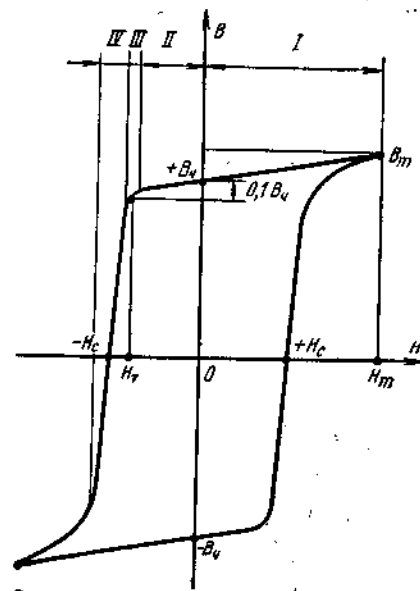


Рис. 126. Характерные точки и участки петли гистерезиса

лезно снижение величины коэрцитивной силы для уменьшения токов управления магнитными элементами (снижение потребляемой устройством мощности), а также снижение константы переключения S_w в области рабочих перемагничивающих полей, что приводит к уменьшению времени переключения магнитных элементов.

Важно определить, какими должны быть свойства поликристаллических ферритовых материалов для получения в них спонтанных прямоугольной и квадратной петель гистерезиса (ППГ и КППГ).

Прежде всего для получения ферритовых материалов со спонтанной ППГ следует иметь материалы с высокой степенью симметрии, т. е. с возможно большим числом направлений легкого намагничивания, так как в таких материалах, как уже было указано в гл. II, распределение намагниченности в состоянии B_r соответствует наименьшему телесному углу, а отношение B_r/B_m наиболее высокое. Очевидно, самым однородным в магнитном отношении был бы полностью изотропный материал. Среди поликристаллических ферритов наиболее близкими к изотропным являются ферриты со структурой шпинели. Структура, наиболее близкая к изотропной, создается в таких ферритовых материалах, если кристаллографическая анизотропия существенно преобладает над другими видами анизотропии (формы, напряжений). В этом случае при условии, что константа кристаллографической анизотропии K_1 отрицательна, имеется восемь направлений легкого намагничивания вдоль пространственных диагоналей куба, что соответствует максимально возможной величине коэффициента прямоугольности. Для реализации в таких ферритовых материалах существенного преобладания кристаллографической анизотропии над другими видами анизотропии, следует иметь плотные, однофазные и свободные от внутренних напряжений материалы. Таким образом, возникновение спонтанной ППГ в поликристаллических ферритовых материалах связано в основном с химическим составом материала и его микроструктурой. Высокая прямоугольность петли гистерезиса ферритов наблюдается также в случае малых значений константы магнитоstriction насыщения λ_s .

Упомянутые условия получения прямоугольной петли гистерезиса в поликристаллических ферритовых материалах не являются достаточными для образования петли гистерезиса с высокой квадратностью, особенно важной для практического применения ферритовых материалов, применяемых для изготовления элементов вычислительной техники и цифровой автоматики.

Получение квадратной петли гистерезиса можно рассмотреть с учетом динамики движения доменных границ. Экспериментальные данные показывают, что перемагничивание поликристаллических ферритовых материалов при приложении магнитного поля противоположного направления осуществляется в основном дви-

жением 180-градусных доменных границ. Поскольку для перемагничивания материала с ППГ необходимо наличие в нем определенного типа зародышей перемагничивания, эту роль выполняют домены обратной намагниченности. Наиболее вероятны два пути появления в поликристаллическом ферритовом материале доменов обратной намагниченности — они могут возникнуть: 1) от действия размагничивающих полей неоднородностей и пор материала (этот процесс энергетически выгоден, если работа, требуемая для образования доменов обратной намагниченности, меньше, чем результирующее снижение энергии, связанное с наличием магнитных полюсов), или 2) за счет оставшихся в материале при частном цикле намагничивания доменов с намагниченностью со знаком, противоположным приложенному полю.

Для объяснения возникновения и существования КППГ необходимо, помимо причин, вызывающих возникновение доменов обратной намагниченности, рассмотреть некоторые факторы, обуславливающие задержку смещения границ между доменами под действием приложенного поля. Предположим, что в поликристаллическом образце, намагниченном до насыщения, нет доменов обратной намагниченности, и такие домены возникают в определенных областях образца только при изменении направления магнитного поля на обратное. Для образования КППГ в этом случае необходимо, чтобы поле H , требуемое для образования доменов обратной намагниченности (зародышей перемагничивания) в i -том участке материала, было больше, чем поле H_{ni} , которое требуется для необратимого смещения границ, окружающих i -тый домен. Кроме того, следует считаться с возможностью перемагничивания поликристаллического ферритового материала путем смещения цилиндрических границ, окружающих домены обратной намагниченности, имеющих форму эллипсоида вращения с большим эксцентриситетом.

Домены обратной намагниченности могут возникать на таких беспорядочно распределенных несовершенствах однофазной структуры материала, как примеси и кластеры. Области подобной структурной неоднородности должны быть малы и несущественно отличаться по намагниченности насыщения от матрицы.

В марганец- и медьсодержащих ферритовых материалах указанными структурными неоднородностями являются ассоциаты, образуемые ионами Mn^{3+} или Cu^{2+} . Эти ионы отличаются тем, что атомные орбитали имеющихся у них 3d-электронов (четыре у Mn^{3+} и девять у Cu^{2+}) несимметрично взаимодействуют с окружающими анионами, вызывая сильные тетраэдрические искажения кислородных октаэдров (MeO_6). Взаимное упорядочение нескольких октаэдров может привести к возникновению ассоциата, играющего роль зародыша перемагничивания, с магнитным моментом, отличным от магнитного момента основного кристалла. Для ферритовых материалов с избытком окиси железа роль магнитных неоднородностей, по-видимому, могут иг-

рать ассоциаты, возникающие в результате объединения ионов Fe^{3+} и катионных вакансий с образованием областей, структурно подобных $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

По-видимому, в случае присутствия в материале доменов обратной намагниченности КППГ может быть реализована в присутствии неоднородностей кристаллической структуры, препятствующих смещению границ между доменами вплоть до величины поля перемагничивания, соответствующего по величине пороговому полю, после чего перемагничивание материала осуществляется скачком. Если при прочих равных условиях кластеры однородно распределены в материале, задержка смещения доменных границ во всем объеме материала происходит одновременно (скачком). Это приводит к образованию КППГ.

Таким образом, для образования КППГ любого типа неоднородности должны быть однородно распределены в материале.

Основными требованиями к ферритовым поликристаллическим материалам, выполнение которых необходимо для получения в них прямоугольной и квадратной петли гистерезиса, являются:

а) высокая степень симметрии кристаллической решетки материала;

б) преобладание кристаллографической анизотропии над другими видами анизотропии при отрицательной величине константы K_1 ;

в) высокая степень структурной однородности материала — однофазность, минимальная пористость, т. е. максимально возможная плотность, однородность распределения зерен по размерам;

г) наличие определенного рода магнитных неоднородностей, равномерно распределенных в материале.

Рассмотрим ферритообразующие системы, в которых реализуются составы ферритов, обладающие спонтанной прямоугольной петлей гистерезиса.

Основные ферритообразующие системы ферритов с ПППГ

Ферриты со спонтанной ПППГ характеризуются структурой шпинели или граната, однако, как правило, феррогранаты отличаются меньшей степенью прямоугольности петли гистерезиса, чем феррошпинели, вследствие более низкой кристаллографической анизотропии феррогранатов.

Рассмотрим системы феррошпинелей, для которых выполняются требования, необходимые для получения прямоугольной петли гистерезиса. Отметим, что области составов ферритов с высоким коэффициентом прямоугольности ($\alpha = B_r/B_m \geq 0,9$) имеются в сложных многокомпонентных ферритообразующих системах, поскольку при изготовлении по стандартной керамической технологии моноферриты, как правило, не обладают достаточно

плотной однородной структурой. Исключение составляют только материалы в системе $\text{MnO—Fe}_2\text{O}_3$ и феррит лития $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$.

Материалы с достаточно высокой структурной однородностью могут быть получены в двойной системе $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{—Fe}_3\text{O}_4$, в которой при недостатке железа имеется широкая область однофазных твердых растворов $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{—Mn}_3\text{O}_4$, а при небольшом избытке железа — такая же область твердых растворов $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{—Fe}_3\text{O}_4$. Однако в этой системе константа магнитострикции проходит через нуль и ее ход носит аномальный характер (рис. 127). Поэтому вероятность получения в этой системе материалов с высокой ПППГ невелика. Действительно, при больших величинах K_1 , характерных для составов с избытком железа (см. рис. 127), ферриты с высокой ПППГ отсутствуют вследствие структурной неоднородности материала, который технологически невозможно получить с малой пористостью и без выделения второй фазы. Исключение составляет область составов вблизи MnFe_2O_4 с недостатком железа, в которой имеются плотные однофазные твердые растворы, обладающие относительно большой величиной K_1 .

Наибольший интерес для получения материалов с высокой ПППГ представляет моноферрит лития $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$, для которого высокая плотность и достаточная однородность структуры достигаются уже при температурах спекания менее 1200°C . В сочетании с высоким значением константы K_1 для моноферрита лития это определяет получение высокой прямоугольности петли гистерезиса. Следует отметить, что при отклонении от стехиометрического состава степень ПППГ моноферрита лития резко уменьшается.

При синтезе составов в тройных ферритообразующих системах с отрицательной величиной константы анизотропии, как правило, создаются более благоприятные условия для получения плотных и структурно однородных материалов, чем в двойных системах.

В тройных системах $\text{MgO—NiO—Fe}_2\text{O}_3$; $\text{CuO—NiO—Fe}_2\text{O}_3$; $\text{MgO—CuO—Fe}_2\text{O}_3$; $\text{Li}_2\text{O—NiO—Fe}_2\text{O}_3$; $\text{Li}_2\text{O—CuO—Fe}_2\text{O}_3$; $\text{Li}_2\text{O—MgO—Fe}_2\text{O}_3$ области ферритовых материалов с ПППГ существуют на линиях стехиометрических составов $\text{Mg}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,2\text{—}0,8$); $\text{Cu}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,01\text{—}0,05$); $\text{Mg}_{(1-x)}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,2\text{—}0,5$); $\text{Li}_x\text{Ni}_{(1-2x)}\text{Fe}_{(2+x)}\text{O}_4$ ($x = 0,4\text{—}0,48$); $\text{Li}_x\text{Cu}_{(1-2x)}\text{Fe}_{(2+x)}\text{O}_4$ ($x = 0,25\text{—}0,4$) и $\text{Li}_x\text{Mg}_{(1-2x)}\text{Fe}_{(2+x)}\text{O}_4$ ($x = 0,25\text{—}0,5$).

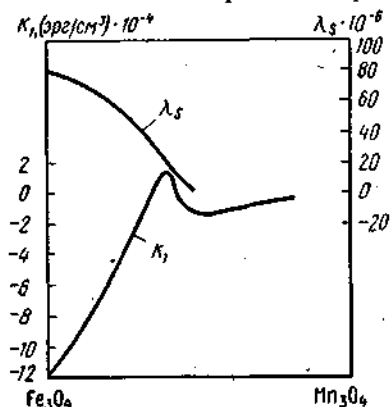


Рис. 127. Зависимость K_1 и λ_s от состава в системе $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$

В тройных ферритообразующих системах, содержащих ионы марганца, материалы с наиболее высокой ППГ существуют, как правило, в областях с недостатком железа и только в системах $\text{MgO—MnO—Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{NiO—MnO—Fe}_2\text{O}_3$; такие материалы могут быть получены при избыточном содержании железа по отношению к стехиометрическому. В таких системах добавка ионов марганца приводит к образованию больших областей однородных твердых растворов, в частности в системах, содержащих Zn, Cd и Co; только в сочетании с Mn существуют области составов с ППГ.

Ферритовые материалы с ППГ имеют высокое удельное электрическое сопротивление (не менее 10^8 Ом·см) и могут работать с малыми потерями на высоких частотах. Промышленное значение имеют магний-марганцевые и литийсодержащие ферритовые материалы с ППГ, отношения B_r/B_m и H_c/H_c у которых равны соответственно 0,90—0,93 и 0,70—0,80, что позволяет широко использовать их для изготовления магнитных сердечников запоминающих и переключающих устройств в вычислительной технике и автоматизированных системах управления.

Выбор марки ферритового материала производят на основе требований к запоминающему сердечнику с учетом получения необходимого быстродействия (малое время перемагничивания), высокого отношения сигнала к помехе, т. е. высокой квадратности петли гистерезиса, достаточной величины полезного сигнала при обязательном учете мощности, необходимой для полного переключения сердечника. Важно, чтобы ферритовые материалы с ППГ были температурностабильными, т. е. обладали низким значением температурного коэффициента коэрцитивной силы $TКH_c$.

При рассмотрении перечисленных выше требований к ферритовым материалам с ППГ нетрудно заметить, что одна их часть противоречит другой с точки зрения возможности реализации в конкретных материалах. Так, требование достаточно больших выходных сигналов с сердечников при прочих равных условиях связано с высоким уровнем остаточной индукции B_r материала, а это в свою очередь неблагоприятно для получения высокой квадратности петли гистерезиса. Требование малых управляющих токов для сердечника соответствует низкой величине коэрцитивной силы H_c ферритового материала, однако при этом снижается быстродействие сердечников из этого материала. Повышение температурной стабильности ферритового материала также связано с уменьшением быстродействия сердечников из него и соответственно уменьшением выходного сигнала с сердечника.

Ферриты с ППГ на основе системы $\text{MgO—MnO—Fe}_2\text{O}_3$ ($TКH_c \approx 0,6\%$ на 1°C) и систем литийсодержащих ферритовых материалов ($TКH_c \approx 0,15\text{--}0,25\%$ на 1°C) составляют большой перечень материалов с ППГ, удовлетворяющих практически лю-

бому возможному сочетанию основных перечисленных выше требований к запоминающим и переключающим сердечникам для различных устройств вычислительной техники.

В системе $\text{MgO—MnO—Fe}_2\text{O}_3$ ферритовые материалы с высокой ППГ могут быть изготовлены (иногда с добавками ZnO и CaO) с $H_c \approx 0,16\text{--}4\text{Э}$, а ферритовые материалы в системах литийсодержащих ферритов с добавками Na_2O , MnO, MgO могут быть изготовлены с $H_c \approx 1\text{--}10\text{Э}$. Нижняя граница возможных величин H_c ферритовых материалов обеих систем определяется величиной константы кристаллографической анизотропии K_1 , а верхняя — возможностью получения ферритовых материалов с мелкозернистой структурой и с малой пористостью.

Рассмотрим более подробно основные ферритообразующие системы, являющиеся основой промышленных марок ферритовых материалов с ППГ.

Система $\text{MgO—MnO—Fe}_2\text{O}_3$. В результате исследований этой системы было установлено, что широкие области составов ферритовых материалов с ППГ располагаются по обе стороны от линии стехиометрических составов $\text{MgFe}_2\text{O}_4\text{—MnFe}_2\text{O}_4$ на диаграмме $\text{MgO—MnO—Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 128).

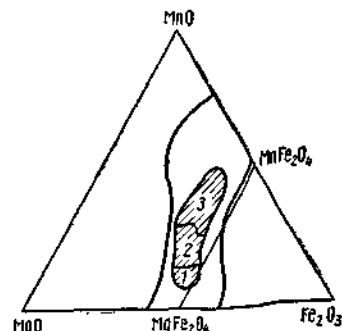


Рис. 128. Область составов с высокой ППГ в системе $\text{MgO—MnO—Fe}_2\text{O}_3$ (заштрихованный участок — область промышленных составов)

Однако используемые в промышленности составы ферритовых материалов с достаточно высокой ППГ характеризуются недостатком железа по отношению к стехиометрическому. Область промышленных составов ферритов, изготавливаемых в СССР, системы $\text{MgO—MnO—Fe}_2\text{O}_3$ приведена также на рис. 128 (заштрихованный участок). Его можно условно разбить на три подобласти, каждая из которых характеризуется различным молярным соотношением $\text{MnO/Fe}_2\text{O}_3$. Для каждой из них уменьшение содержания MgO в феррите сопровождается увеличением индукции и уменьшением коэрцитивной силы материала. Наименьшим значением индукции и максимальной прямоугольностью и квадратностью петли гистерезиса обладают ферритовые материалы в подобласти 2. Один из этих материалов — 2,1ВТ [39,5% (мол.) Fe_2O_3 ; 21,0% (мол.) MnO и 39,5% (мол.) MgO] — является основным составом для изготовления ферритовых сердечников магнитных оперативных запоминающих устройств (МОЗУ). Материалы в подобласти 1, хотя и обладают высокой ППГ, но характеризуются сравнительно небольшой квадратностью петли гистерезиса, что не позволяет рекомендовать их для изготовления сердечников запоминающих устройств (ЗУ). Эти материалы используют для изготовления переключающих сердечников феррит-транзисторных логических элементов (марки 0,37 ВТ и 0,44 ВТ

в табл. 54). Ферритовые материалы в подобласти 3 имеют меньшую квадратность петли гистерезиса, чем составы подобласти 2, однако сердечники из них обладают большим быстродействием и требуют меньших токов управления, что и определяет применение их в ЗУ сравнительно небольшой емкости (ферритовые материалы 1,75 ВТ; 1,5 ВТ; 1,3 ВТ в табл. 54). Замещение в ферритовых материалах подобласти 3 части Fe_2O_3 и MgO на ZnO приводит к повышению индукции, снижению коэрцитивной силы и температуры Кюри. Одновременно несколько снижается квадратность петли гистерезиса. Весьма благоприятное воздействие на магнитные свойства материалов в этой подобласти оказывает также введение в их состав небольшого количества CaO , способствующего повышению прямоугольности петли гистерезиса и уменьшению H_c . В промышленности такие Mg-Mn-Zn ферритовые материалы (марки 0,9 ВТ; 0,7ВТ; 0,3ВТ; 0,27ВТ; 0,16ВТ и 0,12ВТ в табл. 54) используют для изготовления сердечников переключающих и логических элементов в различных устройствах вычислительной техники.

В табл. 54 приведены основные свойства промышленных нетемпературистабильных ($\text{TKH}_c \geq 0,6\%$ на 1°C) ферритовых материалов с ППГ в системе $\text{MgO-MnO-Fe}_2\text{O}_3$.

Практическое применение в качестве температурностабильных ферритовых материалов с ППГ находят материалы на основе феррита лития с добавкой Na_2O , MnO , MgO и других окислов.

Система $\text{Li}_2\text{O-Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3$. Ферритовые материалы с ППГ в системе $\text{Li}_2\text{O-Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3$ соответствуют по составу стехиометрическому моноферриту лития ($\text{Li}_{0,6}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$), в котором часть Li_2O [не более 3—4% (мол.)] замещена на Na_2O . При этом область однофазных твердых растворов с ППГ реализуется для стехиометрических [83,3% (мол.) Fe_2O_3] составов, в которых до 25% ионов лития замещено ионами натрия, а также для составов с небольшим избытком окиси железа, для которых заметный дефицит лития, приводящий к избытку окиси железа, возникает на различных стадиях синтеза таких материалов. Добавка Na_2O к моноферриту лития, полностью растворяясь в кристаллической решетке исходного материала, изменяет концентрацию вакансий в октаэдрической подрешетке и тем самым интенсифицирует процесс спекания, способствуя получению плотной и однородной керамической структуры при более низкой температуре спекания. В табл. 54 приведены основные свойства температурно стабильных ($\text{TKH}_c = 0,12 \pm 0,2\%$ на 1°C) промышленных марок ферритовых материалов в системе $\text{Li}_2\text{O-Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3$ (марки 100П и 101П, последние с добавкой титаната кобальта с целью уменьшения TKH_c). Такие материалы могут быть изготовлены с $H_c = 2,0 \div 10,0$ Э и используются для изготовления сердечников различных ЗУ.

Система $\text{Li}_2\text{O-Na}_2\text{O-MnO-Fe}_2\text{O}_3$. Ферритовые материалы в этой системе получают путем частичного замещения ионов

ТАБЛИЦА 54
Основные свойства ферритовых материалов с ППГ

| Система | Марка феррита | H_c , Э | B_r , Гс | H_T/H_c не менее | $\text{TKH}_c, 10^4, \% \text{ на } 1^\circ\text{C}$ | | $T_c, ^\circ\text{C}$, не менее | ρ , Ом·м, не менее |
|-------------|---------------|-----------|------------|-----------------------|--|------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------|
| | | | | | при $-60 \div +20^\circ\text{C}$ | при $20 \div 100^\circ\text{C}$ | | |
| Mg-Mn | 2,1ВТ | 2,1 | 1800 | 0,72 | +0,7 | -0,60 | 240 | $5 \cdot 10^4$ |
| | 1,75ВТ | 1,75 | 2100 | 0,75 | +0,7 | -0,60 | 250 | $1 \cdot 10^3$ |
| | 1,5ВТ | 1,5 | 2200 | 0,70 | +0,7 | -0,50 | 250 | $5 \cdot 10^2$ |
| | 1,3ВТ | 1,3 | 2300 | 0,75 | +0,8 | -0,60 | 250 | $3 \cdot 10^2$ |
| | 0,9ВТ | 0,9 | 2500 | 0,75 | +0,8 | -0,60 | 230 | $2 \cdot 10^2$ |
| Mg-Mn-Zn-Ca | 0,7ВТ | 0,7 | 2300 | 0,70 | +0,8 | -0,70 | 240 | $2 \cdot 10^2$ |
| | 0,3ВТ | 0,3 | 2100 | 0,70 | +1,3 | -0,8 | 170 | $1 \cdot 10^4$ |
| | 0,27ВТ | 0,27 | 2000 | 0,72 | +1,7 | -1,30 | 110 | $2 \cdot 10^3$ |
| | 0,2ВТ | 0,2 | 2300 | 0,75 | +1,0 | -0,65 | 210 | $2 \cdot 10^5$ |
| | 0,16ВТ | 0,16 | 2000 | 0,72 | +1,8 | -1,20 | 130 | $5 \cdot 10^2$ |
| Mg-Mn-Ca-Cr | 0,12ВТ | 0,12 | 2000 | 0,65 | +2,0 | -1,30 | 110 | $6 \cdot 10^4$ |
| | 0,37ВТ | 0,37 | 1400 | 0,70 | +1,3 | -1,0 | 140 | $1 \cdot 10^6$ |
| | 0,44ВТ | 0,44 | 1600 | 0,70 | +1,1 | -0,8 | 180 | $2 \cdot 10^2$ |
| | 100П | 1,8—15 | 2400 | 0,75 | +0,2 | -0,2 | 620 | $1 \cdot 10^6$ |
| | 101П | 1,8—15 | 2400 | 0,75 | +0,12 | -0,15 | 630 | $1 \cdot 10^6$ |
| Li-Na | 103П | 3,2 | 2600 | 0,75 | +0,23 | -0,18 | 530 | 10^6 |
| | 105П | 1,2—2,0 | 2600 | 0,75 | +0,23 | -0,18 | 530 | 10^6 |
| | 3ВТ | 3,0 | 2300 | 0,75 | +0,22 | -0,22 | 570 | $5 \cdot 10^7$ |
| Li-Mn-Mg | 5ВТ | 5,0 | 2300 | 0,75 | +0,22 | -0,22 | 560 | $5 \cdot 10^7$ |

Примечания. 1. Для всех ферритов, кроме ферритов на основе Li-Na и Li-Na-Mn , цифры в обозначении марок соответствуют номинальному значению H_c ; 2. буквы ВТ (вычислительная техника) указывают на принадлежность к базовому составу и его модификациям; буквы П означают ППГ.

3. Для B_r и H_c даны номинальные значения; допустимые отклонения: для $B_r \pm 15\%$; для $H_c \pm 10\%$ (для марок от 0,7ВТ до 0,12ВТ $\pm \pm 15\%$).

Рис. 129. Область составов (*абде*) с высокой ППГ в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{MnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ (участок *аде* — область промышленных составов ферритов)

промышленных марок ферритовых материалов в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{MnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ (марки 103П и 105П), а также свойства ферритовых материалов в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{MnO}-\text{MgO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ (марки 3ВТ и 5ВТ).

Особенности технологии изготовления ферритовых материалов с ППГ

Для производства ферритовых материалов с ППГ и изделий из них применяют обычно керамическую технологию. При этом особое внимание уделяют выбору исходной окиси железа, как правило, модификации $\alpha = \text{Fe}_2\text{O}_3$. В большинстве случаев контролируют содержание примесей, определяют величину удельной поверхности, проводят также различные технологические пробы для определения так называемой «активности» исходной окиси железа.

Смешивание исходных материалов может быть сухое или мокрое, при этом оборудование и режимы смешивания выбираются такими, чтобы получить максимально однородный продукт —

Предварительный обжиг смесей проводят в зависимости от марки материала в интервале температур 600—1000°C. Оптимальную температуру предварительного обжига выбирают такой, чтобы реакция образования феррита прошла не полностью, однако позволила бы получить ферритизованный продукт с высокой степенью активности, что является условием получения ферритового материала с плотной и совершенной керамической структурой.

Учитывая жесткие размеры сердечников для ЗУ, при их прессовании и штамповке из катаной ленты применяют инструмент из твердых сплавов. В зависимости от состава ферритового материала с ППГ спекание спрессованных изделий проводят при различных температурах и в различных газовых средах. Так, ферритовые материалы системы $MgO-MnO-Fe_2O_3$ спекают при температуре $1200-1400^\circ C$ в воздушной среде с последующей закалкой на воздухе или медленным охлаждением в вакууме. Спекание литийсодержащих ферритов марок 100П, 101П, 103П и 105П проводят при температурах $1100-1250^\circ C$, при этом и спекание, и охлаждение проводят в кислороде. Ферриты системы $Li_2O-MnO-MgO-Fe_2O_3$ (ЗВТ и 5ВТ) спекают при температуре $800-900^\circ C$ в воздушной атмосфере с последующим быстрым охлаждением на воздухе.

Малые добавки, применяемые в ферритовых материалах с ППГ, можно разделить на две категории:

1) добавки, полностью растворимые в кристаллической решетке феррита, влияющие на процессы спекания, изменения концентрации вакансий в той или иной подрешетке (например, добавка Na_2O или V_2O_5 к литийсодержащим ферритам с ППГ);

2) нерастворимые в решетке феррита легкоплавкие добавки, ускоряющие спекание и рекристаллизацию.

Применение таких легкоплавких микрокомпонентов, в частности Bi_2O_3 , является отличительной особенностью технологического процесса спекания ферритовых материалов с ППГ в системах $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{MnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Li}_2\text{O}-\text{MnO}-\text{MgO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Положительное влияние добавки Bi_2O_3 на процессы спекания литийсодержащих ферритовых материалов обусловлено способностью Bi_2O_3 образовывать легкоплавкую эвтектику с ферритом лития. При этом образуется тонкая пленка эвтектического расплава по границам зерен спекающегося материала, способствующая рекристаллизации. Эта пленка в интервале температур спекания 800—1250°C препятствует интенсивной собирательной рекристаллизации и чрезмерному анизотропному росту зерен. Поэтому укрупнение структуры ферритового материала происходит в более равновесных условиях, что способствует формированию плотной и однородной по размеру зерен структуры и соответственно высокой прямоугольности петли гистерезиса.

Значительная интенсификация процессов спекания и рекристаллизации происходит при нагреве прессовок из ферритовых материалов системы $\text{MgO—MnO—Fe}_2\text{O}_3$ в вакууме (0,5 мм рт. ст.) вплоть до температуры спекания. В общем случае интенсификация процессов спекания и улучшения качества керамической структуры ферритовых материалов с ППГ можно в ряде случаев достигнуть, используя сверхтонкое измельчение ферритового порошка и изменяя скорость нагрева. В последнее время этот способ используют для спекания микросердечников из литий-содержащих ферритовых материалов с ППГ. При этом может быть также применен ступенчатый нагрев.

Особенность технологического процесса изготовления ферритовых материалов с ППГ и изделий из них определяется тем обстоятельством, что такое важное для промышленного использования свойство этих материалов, как квадратность петли гистерезиса, зависит не только от характера кристаллической структуры материала, но и от концентрации дефектов нестехиометрии, степень образования которых контролируется условиями охлаждения ферритовых изделий после спекания или условиями дополнительной термической обработки (в первую очередь парциальным давлением кислорода и температурой). Именно созданием определенной концентрации дефектов нестехиометрии и объясняется существование в ферритах с ППГ магнитных неоднородностей, равномерно распределенных в материале, наличие которых является обязательным условием образования петли гистерезиса с высокой квадратностью.

Например, для ферритовых материалов системы $\text{MgO—MnO—Fe}_2\text{O}_3$ было установлено, что квадратность петли гистерезиса определяется избыточным по сравнению со стехиометрическим содержанием кислорода в шпинели, т. е. избыточной концентрацией катионных вакансий. Следовательно, максимальная дефектность шпинели при полном отсутствии второй фазы является условием получения максимальной квадратности петли гистерезиса ферритового материала.

Важное значение при получении ферритов с ППГ имеет создание определенной концентрации дефектов структуры и связанных с ними магнитных неоднородностей путем управления физико-химическими процессами при охлаждении ферритового материала после спекания или использования дополнительной термической обработки материала.

Для ферритовых материалов системы $\text{MgO—MnO—Fe}_2\text{O}_3$ для получения максимальной квадратности петли гистерезиса применяют охлаждение изделий в вакууме по специальным программам или дополнительную термическую обработку их в интервале температур 900—1000°C, а для литийсодержащих ферритовых материалов с ППГ — дополнительное окисление материала при 750—850°C на активных подложках, например из легированной окиси никеля.

При организации промышленного производства ферритовых изделий с ППГ, выпускаемых в десятках миллиардов штук в год, необходимо, чтобы при максимальном выходе годных изделий технология их изготовления была простой и дешевой.

Перспективы промышленного производства ферритовых материалов с ППГ и их применения в различных областях вычислительной техники

Ферритовые материалы с ППГ широко используются для изготовления различных элементов ЭВМ, в частности сердечников памяти ЗУ. В настоящее время более 75% ЗУ ЭВМ конструируют с использованием сердечников из ферритовых материалов с ППГ. По предварительным оценкам можно предположить, что к 1980 г. производство сердечников для ЗУ из ферритовых материалов с ППГ возрастет в четыре—пять раз, достигнув только в США уровня 200—300 млрд. шт. в год.

Параметры некоторых марок ферритовых сердечников приведены в табл. 55. Как видно из таблицы, минимальный диаметр серийно выпускаемых сердечников составляет 0,36 мм при максимальной амплитуде токов записи и считывания (I_w, I_r) не более 800 мА, минимальное время перемагничивания t_s (отсчитываемое от начала импульса тока) составляет приблизительно 150 нс, а минимальное отношение сигнала считывания разрушенного «1» (dV_1) к сигналу считывания разрушенного «0» (dV_2), т. е. отношение сигнала к помехе при достаточно высоком коэффициенте разрушения $K_d \geq 0,6$ не менее 3—4. Температурный коэффициент изменения амплитуды токов считывания и записи (TKI_w , мА/°C) колеблется в широких пределах (0,7—2,1). Для наиболее температуростабильных сердечников характерен рабочий диапазон температур от —55 до +100° C, для менее стабильных — температурные диапазоны от —25 до +75°C или от 0 до +50°C.

В последние годы все большая потребность ощущается в ЗУ емкостью 10^8 — 10^{10} бит с циклами порядка 1 мкс. Для этой области применения ферритовые сердечники обеспечивают максимальную по сравнению с другими элементами надежность таких ЗУ.

Огромное применение ЗУ на ферритовых сердечниках нашли в мини-ЭВМ. В настоящее время около 80% мини-ЭВМ изготавливают с применением ферритовых сердечников из материалов с ППГ.

Хотя ферритовые ЗУ емкостью 10^6 — 10^8 бит информации, особенно оперативные ЗУ средних и больших ЭВМ, являются наиболее распространенными, можно предположить, что в ЭВМ будущих поколений в ЗУ будут широко использоваться новые элементы в интегральном исполнении, приборы с зарядовой связью, магнитные цилиндрические домены и различные среды для оптической записи. Это направление работ становится особенно важным в связи с применением расширенных ЗУ с емкостью более 10^{10} бит.

ТАБЛИЦА 55

Параметры ферритовых сердечников для ЗУ

| Фирма, страна | Марка | Размеры, мм | $I_w = I_p$ мА |
|---------------------------|---------|----------------|-------------------|
| «Ампекс», США | 1E01 | 0,46×0,28×0,11 | 580 |
| | 2975 | 0,56×0,36×0,15 | 640 |
| | 2E09 | 0,56×0,34×0,14 | 720 |
| «Электроник меморис», США | 148—101 | 0,36×0,23×0,09 | 400 |
| | 144—101 | 0,36×0,23×0,09 | 800 |
| | 18—109 | 0,46×0,28×0,11 | 440 |
| | 24—100 | 0,53×0,36×0,14 | 725 |
| | 38—104 | 0,75×0,46×0,25 | 600 |
| СССР | 5BT | 0,60×0,40×0,13 | 740 |

10. ФЕРРИТЫ ДЛЯ СВЧ

Основные характеристики СВЧ ферритов

Ферритовые СВЧ устройства охватывают диапазон длин волн от метров до миллиметров.

При прохождении через феррит электромагнитные волны активно взаимодействуют с электронами, определяющими магнитные свойства вещества, в результате чего меняется структура поля и скорость распространения волн.

Принцип работы и основные виды конструкции ферритовых СВЧ устройств приведены в гл. V.

Основным элементом ферритовых СВЧ устройств является ферритовый сердечник; он имеет различные форму и свойства, по-разному расположен внутри волновода и в ряде случаев находится под действием магнитных управляющих полей.

К ферритам для СВЧ предъявляются следующие основные требования: 1) высокое электросопротивление; 2) температурная стабильность в заданном интервале температур; 3) высокая активность, определяемая величиной минимального подмагничивающего поля, необходимого для обеспечения требуемых рабочих параметров.

В зависимости от вида устройства и рабочего диапазона в них используются ферриты, намагниченные до насыщения, или ферриты, находящиеся под воздействием слабого подмагничивающего поля, когда доменная структура еще не разрушена.

Параметры, характеризующие ферриты в области низких радиочастот, отличаются от характеристик, определяющих их качество на СВЧ, однако некоторые из этих характеристик являются общими для ферритового материала, независимо от частотного диапазона его применения. К ним в первую очередь относятся термостабильность и заданное значение намагниченности насыщения. Большое влияние оказывают также однородность структуры и плотность материала.

| K_d | dV_1 , мВ | dV_2 , мВ | τ_3 , нс | TKI_w мА/°С | Диапазон рабочих температур, °С |
|-------|-------------|-------------|---------------|------------------|---------------------------------------|
| 0,62 | 34 | 10 | 240 | 1,4 | —25+75 |
| 0,635 | 30 | 10 | 320 | 0,8 | —55+100 |
| 0,645 | 40 | 12 | 250 | 2,1 | 0+50 |
| 0,6 | 25 | 6,5 | 255 | 1,2 | —25+75 |
| 0,625 | 29 | 7,5 | 160 | 1,1 | —55+100 |
| 0,625 | 31 | 8,0 | 330 | 1,3 | —25+75 |
| 0,64 | 30 | 7,5 | 330 | 0,8 | —55+100 |
| 0,615 | 47 | 11 | 520 | 0,7 | —55+100 |
| 0,61 | 28,5 | 6,5 | 340 | 0,84 | —55+75 |

Однородность материала определяется состоянием шихты (способом приготовления, отсутствием летучих катионов и примесей, не растворяющихся в ферритах, условиями смешения и измельчения, режимом и атмосферой синтеза).

От плотности материала зависят такие параметры, как $4\pi M_s$, ΔH , ϵ' и др. Для увеличения плотности феррита целесообразно проводить спекание при высоких температурах либо использовать добавки, которые при их минимальных количествах позволяют снизить температуру спекания, не ухудшая однородности материала. Эффективный способ получения высокоплотных ферритов — горячее прессование.

Намагниченность насыщения $4\pi M_s$ определяет рабочий диапазон феррита СВЧ. Для большинства СВЧ ферритов она лежит в пределах 400—5000 Гс. Изменение намагниченности насыщения обычно производят замещением части магнитоактивных ионов железа немагнитными ионами. При этом одновременно уменьшается температура Кюри материала.

Термостабильность материала можно оценивать по изменению в температурном интервале намагниченности насыщения $4\pi M_s = f(t^\circ\text{C})$ и константы анизотропии $K_I = f(t^\circ\text{C})$. Термостабильность $4\pi M_s$ и K_I обычно тем выше, чем выше температура Кюри материала.

Для СВЧ ферритов температура Кюри составляет 70—700°С.

Материалы с повышенной термостабильностью намагниченности насыщения можно получить на основе составов, имеющих точку компенсации в температурной зависимости намагниченности насыщения.

Удельное электросопротивление для СВЧ ферритов, как правило, должно быть высоким ($\rho > 10^8$ Ом·см.). У большинства ферритов оно составляет 10^8 — 10^{11} Ом·см, для феррогранатов характерно $\rho = 10^{11}$ — 10^{12} Ом·см. Эти значения ρ обычно обеспечивают малые диэлектрические потери материала.

Величина ϵ' для большинства СВЧ феррошпинелей составляет 8—12, для феррогранатов $\epsilon' = 13$ —15. Диэлектрические потери ($\text{tg } \delta_e$) обычно лежат в пределах от 10^{-3} до 10^{-5} .

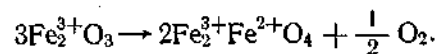
Ширина резонансной кривой ΔH является одним из главных параметров, характеризующих свойства ферритов для СВЧ. В зависимости от состава и структуры материала эта величина изменяется от долей эрстеда для монокристаллических гранатов до нескольких сотен эрстед.

При конструировании ферритовых устройств СВЧ наряду с другими параметрами необходимо учитывать остаточную магнитную индукцию, коэрцитивную силу, начальную магнитную проницаемость, зависимости всех параметров от температуры, частоты и внешнего магнитного поля. Использование материала в определенных климатических условиях и повышенных значениях уровня мощности СВЧ требует также знаний теплофизических и механических свойств ферритов.

Направления в разработке СВЧ ферритов

Уменьшение диэлектрических потерь $\text{tg } \delta_e$. Основной причиной, определяющей диэлектрические потери в ферритах, является присутствие катионов Fe^{2+} . Предполагается также, что причиной увеличения этих потерь является присутствие в ферритах ионов других металлов в разновалентном состоянии.

В процессе ферритизации существует возможность сохранения свободной окиси железа, которая, переходя в магнетит, способствует появлению значительного количества Fe^{2+} .



Поэтому для получения низких диэлектрических потерь у феррита необходимо предотвратить сохранение свободной окиси железа и образование ионов Fe^{2+} . С этой целью следует рекомендовать:

максимально повысить однородность шихты (применением технологии химического осаждения или особо тщательное смешивание при использовании керамической технологии);

использовать шихту с недостатком Fe_2O_3 в количестве до 5% (по массе);

проводить обжиг спеченных ферритов в кислороде; вводить добавки, препятствующие образованию Fe^{2+} (например, добавки марганца);

замещать часть ионов железа в октаэдрических позициях (например, ионами индия).

Увеличение порогового уровня мощности $P_{\text{пор}}$ при сохранении высокой термостабильности. В зависимости от величины потерь определяется пороговый уровень мощности $P_{\text{пор}}$, начиная с которого, несмотря на применение эффективного охлаждения, потери феррита в устройстве с увеличением СВЧ сигнала резко

возрастают. На высоком уровне мощности (ВУМ) используются ферриты с высокой температурой Кюри и особыми требованиями к структуре:

1. Получение в материале заданной пористости — поры используются в качестве неоднородностей, рассеивающих спиновые волны.

2. Введение в кристаллическую решетку немагнитных включений; это достигается как путем охлаждения от температуры спекания на воздухе марганецсодержащих ферритов, так и введением сверх стехиометрии добавок. Кроме того, изготавливают ферриты с немагнитными прослойками из легкоплавких стекол.

Порог нестабильности спиновых волн, вызывающих нелинейный рост потерь в ферритах, увеличивается в Y-Gd-Al-Zn феррогранатах с присадками РЗЭ ($P_{\text{пор}}$ в 10—15 раз выше, чем в обычных ферритах при $\Delta H = 100$ —200 Э, $\text{tg } \delta_e \approx 5 \cdot 10^{-4}$).

3. Уменьшение размеров зерен в феррите. При этом в качестве неоднородностей, рассеивающих спиновые волны, используются межзеренные границы. Эффект повышения $P_{\text{пор}}$ наблюдается в случае получения мелкозернистого материала с совершенной кристаллической структурой и плотностью, близкой к теоретической. Такие материалы производят методом горячего прессования, а также с помощью специальных добавок.

При размере зерна $a < 0,5$ мкм увеличивается рассеяние энергии не только за счет спиновых волн, но и вследствие однородной прецессии, что приводит к повышению магнитных потерь и увеличению ширины линии ферромагнитного резонанса. Оптимальным размером зерна является $a \approx 1$ мкм, при этом $P_{\text{пор}}$ существенно возрастает, а диэлектрические и магнитные потери остаются практически без изменений. Одновременное уменьшение пористости приводит к повышению электрической прочности ферритов, что весьма важно для работы на ВУМе.

Уменьшение поля анизотропии $H_{\text{ан}}$ и магнитных потерь. Как указывалось, магнитные потери достаточно полно характеризуются величиной ΔH для материалов, работающих в полях насыщения. Основной вклад в ΔH поликристаллических ферритов вносит поле кристаллографической магнитной анизотропии. Помимо этого, существенно влияние внутренних напряжений и пористости (вклад этих двух параметров в ΔH при величине 30—40 Э может составлять до 30%), а также неравноплотности микроструктуры (если размеры зерен отличаются в три раза, вклад этого параметра в величину ΔH составляет 10—15%).

Эффективным методом получения структуры с одинаковым размером зерен является приготовление пресспорошка методом сушки распылением с малым разбросом гранул от среднего значения.

Уменьшение поля анизотропии достигается:

— ведением технологического процесса так, чтобы внутренние напряжения были минимальны (малые скорости нагрева и

охлаждения; относительно малые давления прессования; малые скорости нагружения при горячем прессовании; свободная усадка изделий при обжиге);

— введением небольших добавок CoFe_2O_4 , что приводит к частичной компенсации K_1 . Недостатком этого метода является резкая температурная зависимость K_1 CoFe_2O_4 , что приводит к ухудшению температурной зависимости K_1 феррита. В ряде случаев введение дополнительных ионов (например, Cu) позволяет исправить этот недостаток (Ni—Co—Cu феррит).

Повышение термостабильности. Наиболее важной задачей является повышение термостабильности намагниченности насыщения $4\pi M_s$ и диэлектрической проницаемости ϵ' . Следует отметить, что изменение ϵ' в широком интервале температур составляет всего 5—7%, в то время как изменение намагниченности насыщения может достигать 20%. Способы повышения термостабильности: 1) повышение температуры Кюри замещения в кристаллической структуре ферритов, увеличивающими косвенное обменное взаимодействие ионов; 2) изменение положения точки пересечения термомагнитных кривых при изменении крутизны кривых намагничивания, вызванном различными значениями среднего размера зерна $d_{\text{ср}}$; 3) получение упорядоченных феррошпинелей (на основе ферритов лития, железа); при упорядочении повышается энергия обменного взаимодействия, следствием чего является увеличение точки Кюри.

Системы СВЧ ферритов

Наиболее широко в качестве СВЧ ферритов применяют ферриты со структурой шпинели и граната, а в случае миллиметрового и некоторых участков вблизи метрового диапазона используют ферриты с гексагональной структурой.

Необходимость получения однофазных температуростабильных композиций с малыми потерями, максимальной плотностью и заданной микроструктурой делает наиболее распространенными следующие системы ферритов:

1. Иттриевые феррогранаты с частичным замещением другими элементами (например, алюминием). Эти материалы характеризуются малыми диэлектрическими потерями, легко управляемой величиной намагниченности насыщения и малыми значениями ширины линии ферромагнитного резонанса. Их применяют в низкочастотной части СВЧ диапазона.

2. Литиевые ферриты, обладающие высокой термостабильностью и достаточно высокой прямоугольностью петли гистерезиса. Последнее свойство важно для создания ферритовых устройств с магнитной памятью.

3. Магний-марганцевые ферриты, как правило, применяют в средней части сантиметрового диапазона. Для них характерны малые значения магнитных и диэлектрических потерь при относительно низкой термостабильности. Магний-марганцевые ферри-

тоалюминаты и магниевые феррохромиты применяют в длинноволновой части диапазона СВЧ. Их недостаток также в низкой термостабильности (низкие значения точки Кюри).

4. Никелевые ферриты, имеющие высокие значения намагниченности насыщения и относительно небольшую ширину линии ферромагнитного резонанса. Они используются в коротковолновой части сантиметрового диапазона. Преимуществом этих ферритов является высокая термостабильность. Никелевые феррохромиты применяют в резонансных устройствах, в том числе и на высоком уровне мощности.

Ферриты со структурой граната. Среди материалов, имеющих наибольшее распространение в технике СВЧ, особое место занимают ферриты со структурой граната. Сочетание заданного значения намагниченности насыщения с оптимальной зависимостью от температуры, относительно высокая температура Кюри ($\sim 280^\circ\text{C}$) и малая ширина кривой ферромагнитного резонанса позволяют применять эти материалы во многих ферритовых СВЧ устройствах.

Редкоземельные ферриты со структурой граната имеют следующую общую формулу: $3\text{Me}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ или $\text{Me}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, где Me — ион редкоземельного элемента или иттрия. Кристаллическая структура этого соединения описана в гл. II.

Следует напомнить, что феррогранаты могут быть получены, когда индекс Me представлен Y , Sm , Eu , Gd , Tb , Dy , Ho , Er , Tm , Yb , Lu . Хотя, если $\text{Me} = \text{La}$, Ce , Pr , Nd , структура граната не образуется, возможны случаи частичного вхождения этих элементов.

Удельное сопротивление ρ феррогранатов на основе иттрия на несколько порядков выше, чем эта характеристика феррошпинелей и составляет 10^9 — 10^{12} Ом·см, что объясняется отсутствием в структуре граната ионов с переменной валентностью. Это также дает малые диэлектрические потери этих материалов.

Феррогранаты обладают относительно высокой термостабильностью основных характеристик. Наиболее применяемые феррогранаты имеют точку Кюри, близкую к соответствующей для феррограната иттрия. Большинство феррогранатов имеют точку компенсации на кривой температурной зависимости намагниченности (рис. 130) вследствие различной температурной зависимости намагниченности подрешетки s и результирующей подрешетки $d-a$. Путем введения в подрешетку с определенным количеством ионов редкоземельных элементов (Gd^{3+} , Yb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+})

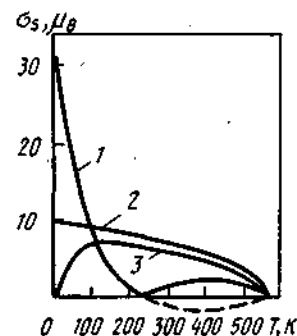


Рис. 130. Температурная зависимость самопроизвольной намагниченности σ_s (в магнетонах Бора на молекулу) для трех феррогранатов:

1 — диспрозий; 2 — иттрий; 3 — иттербий

можно изменять температурную зависимость и величину намагниченности подрешетки s и таким образом изменять положение точки компенсации иттриевого граната.

Феррогранатам свойственна малая ширина кривой ферромагнитного резонанса $2\Delta H$. У различных марок феррогранатов $2\Delta H$ колеблется от 40 до 70 Э (при $\lambda = 10$ см), тогда как для шпинелей, применяющихся в диапазоне СВЧ, $2\Delta H$ лежит в пределах 200—500 Э ($\lambda = 10$ см).

Недостатки феррогранатов заключаются в высокой стоимости изделий, связанной с дефицитностью исходного сырья и необходимостью соблюдать особую тщательность при изготовлении.

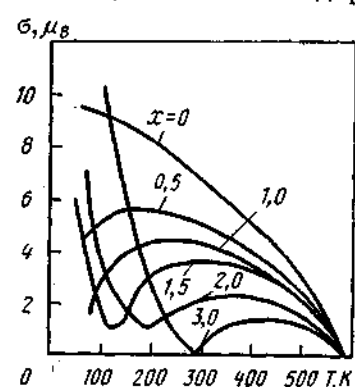


Рис. 131. Температурная зависимость намагниченности насыщения σ (в магнетонах Бора на молекулу) для феррогранатов гадолиния-иттрия $Gd_x Y_{3-x} Fe_5 O_{12}$ ($H = 6600$ Э)

По сложности изготовления феррогранаты относятся к прецизионным материалам. При изготовлении феррогранатов необходимо получение высокой плотности ($>95\%$ от теоретической).

Замещенные феррогранаты. В феррогранатах возможны несколько видов замещений катионов. Ионы Fe^{3+} замещаются немагнитными трехвалентными ионами $3Y_2O_3(5-x)Fe_2O_3 \times xMe_2O_3$, где $Me = Al^{3+}, Ga^{3+}, Cr^{3+}, In^{3+}, Sc^{3+}$.

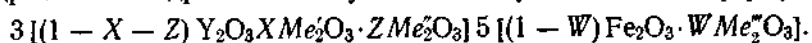
Ионы одной группы (например, Al^{3+}, Ga^{3+}), замещающие ионы Fe^{3+} , предпочитают тетраэдрические места, что

в свою очередь приводит к уменьшению результирующей намагниченности. Замещение ионов Fe^{3+} ионами другой группы (например, $Cr^{3+}, In^{3+}, Sc^{3+}$), наоборот, приводит к увеличению результирующей намагниченности.

При замещении Fe^{3+} более 4% могут ухудшиться все электромагнитные свойства из-за нарушения гомогенности материала вследствие появления второй фазы типа перовскита. Как правило, при всех способах замещения температура Кюри снижается из-за уменьшения числа косвенных взаимодействий $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$.

Возможно также замещение ионов в додекаэдрической подрешетке. Замещение ионов иттрия в подрешетке s в иттриевых феррогранатах на другие редкоземельные ионы позволяет получить смешанные ферриты общей формулы $(3-X)Y_2O_3 \times XMe_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$, где Me — ионы различных редкоземельных элементов. Для этих соединений характерна менее резкая температурная зависимость намагниченности насыщения вследствие появления точки компенсации. Характерные кривые подобной зависимости для ряда замещенных иттриевых гранатов приведены на рис. 131.

При одновременном замещении ионов Fe^{3+} и ионов Y в додекаэдрической подрешетке получается следующая общая формула:



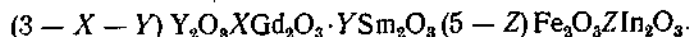
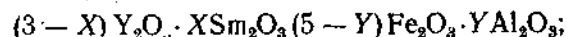
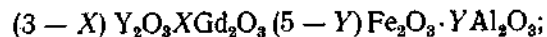
В системе



где X — изменяется от 0 до 1, Z от 0 до 0,1, W от 0 до 1,0, были получены термостабильные феррогранаты, намагниченность которых в большом интервале температур (от -25 до $125^\circ C$) изменяется не более чем на 10%. При этом величина намагниченности для разных составов изменялась от 300 до 1200 Гс.

Замещение ионов в феррогранатах возможно, если ионы-заместители имеют радиусы, близкие к радиусам замещенных ионов (Fe^{3+} или Me^{3+}), или ионы-заместители имеют сферическую конфигурацию электронной оболочки, близкую к конфигурации Fe^{3+} или Me^{3+} .

На практике наиболее широко в настоящее время используются следующие системы:



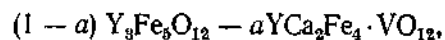
Частичное замещение иттрия на гадолиний позволяет получить целый комплекс материалов с намагниченностью, изменяющейся от 1760 Гс у $Y-Fe$ -граната до 100 Гс для $Gd-Fe$ -граната. Путем замещения иттрия гадолинием (до 60%) можно получить материал с намагниченностью 700 Гс, не изменяющейся в широком интервале температур.

Введение In^{3+} в октаэдрическую подрешетку феррограната приводит к уменьшению константы анизотропии и увеличению крутизны кривых намагничивания. При содержании In^{3+} около 0,75 на формульную единицу $K_1 \rightarrow 0$. Однако получение материала в системе $Y_3Fe_{5-x}In_xO_{12}$ сопряжено с трудностью получения беспористых и однофазных изделий.

Широко применяется введение Bi в Y и $Y-Al$ -гранаты. В настоящее время нашли некоторое применение материалы системы $Y_{3-x}Bi_xFe_{5-x}Al_xO_{12}$, использование которой позволяет резко снизить температуру спекания (с 1400 до $1150^\circ C$) и снизить стоимость феррогранатов. При содержании $Bi_2O_3 < 0,25$ моля на формульную единицу свойства граната практически не изменяются.

Следует отметить, что широкого распространения эти материалы не получили из-за трудностей обеспечения очень узкого температурного интервала спекания.

Для снижения температуры спекания и удешевления изделий из феррогранатов были предложены составы на основе твердых растворов системы



где часть магнитных ионов Fe^{3+} заменена немагнитными ионами V^{5+} , при этом эквивалентное количество ионов Y^{3+} заменено на двухвалентные ионы Ca^{2+} . При этом возможно получение намагниченности от 1700 до 100 Гс при изменении a от 0 до 1.

Особый интерес представляет состав $Ca_{3,0}Fe_{3,5}V_{1,5}O_{12}$, не содержащий ионов иттрия. Благодаря присутствию Ca и V синтез такого кальций-ванадиевого граната возможно осуществить при температурах 1160—1180°C.

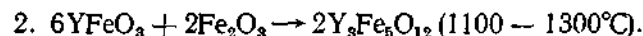
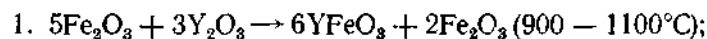
Известны также безиттриевые Bi—Ca—V-гранаты $Bi_{3-2x}Ca_{2x}Fe_{5-x}V_xO_{12}$, где $0,8 < x < 1,5$. В то же время результаты исследований этой системы показали, что требуемые свойства могут быть получены в очень узком температурном интервале ($\pm 1,0\%$ от оптимальной температуры спекания). При отклонении от этого температурного интервала наблюдается образование немагнитных фаз, уменьшение плотности и намагниченности и увеличение ΔH .

Особенности технологии получения феррогранатов. В гл. III представлен квазибинарный разрез фазовой диаграммы состояния системы Fe_2O_3 — $YFeO_3$. При 37, 5% (мол.) Y_2O_3 образуется структура граната. Как видно из диаграммы, фаза граната практически не имеет области однофазного существования. Самое незначительное отклонение от стехиометрии приводит к появлению второй фазы. Поэтому при изготовлении феррогранатов необходимо соблюдать особую тщательность строгого сохранения однофазного состава в любой точке объема образца.

В случае избытка окиси железа при обжиге в воздушной среде в качестве второй фазы в спеченном образце чаще всего обнаруживается магнетит (Fe_3O_4), вызывающий резкое увеличение $tg \delta_e$ и $tg \delta_u$. Появление гематита в качестве второй фазы в этом случае возможно лишь в случае медленного охлаждения, позволяющего пройти процессам окисления Fe_3O_4 в Fe_2O_3 . Реальные условия спекания образцов не обеспечивают такого окисления.

В случае недостатка железа второй фазой является ортоферрит $YFeO_3$.

Реакция образования феррограната иттрия проходит в две стадии:



Процесс гранатообразования может быть последовательно представлен следующим образом: ионы железа диффундируют в Y_2O_3 , образуя $YFeO_3$. При дальнейшей диффузии ионов же-

леза образуется слой с избыточным содержанием железа по сравнению с $YFeO_3$, т. е. возникает слой иттриевого феррограната. Дальнейшее протекание процесса приводит к выравниванию состава всего образца.

Повышение температуры выше 1300° С вызывает керамическое спекание однофазного продукта.

Результаты рассмотрения взаимосвязи процесса синтеза, фазового состава и электромагнитных параметров феррогранатов позволяют предположить, что основными причинами появления ионов Fe^{2+} в спеченных образцах, резко ухудшающих диэлектрические и магнитные потери, являются: 1) высокая температура обжига ($> 1375^\circ C$); 2) относительно малое парциальное давление кислорода при спекании изделий в воздухе; 3) совмещение по времени процессов гранатообразования и процесса керамического спекания.

Рассмотрим причины образования Fe^{2+} при обжиге гранатов.

Одной из наиболее вероятных причин появления ионов Fe^{2+} при обжиге является химическая неоднородность шихты. Благодаря неоднородному распределению компонентов реакция в твердом состоянии не придет к своему полному завершению. В этом случае в объеме образца будут находиться участки свободной окиси железа, способной диссоциировать при высоких температурах с образованием Fe^{2+} . Такой же эффект следует ожидать в том случае, если химическая активность шихты недостаточна.

Причиной появления непрореагировавшей окиси железа, видимо, является временное совпадение гранатообразования и керамического спекания, которое будет препятствовать полному прохождению гранатообразования и тем самым способствовать получению участков свободной Fe_2O_3 — источника образования ионов Fe^{2+} .

Вероятность появления Fe^{2+} при обжиге гранатов, способствующего повышению диэлектрических потерь, можно предотвратить следующими путями:

смешение компонентов должно производиться с помощью процессов, обеспечивающих максимальную однородность распределения компонентов;

введение в состав граната ионов (например, Bi^{3+}), снижающих температуру спекания и позволяющих проводить обжиг при температуре ниже 1300°C;

подавление образования Fe^{2+} путем проведения обжига в атмосфере кислорода;

применение дополнительной термообработки спеченных образцов, направленной на окисление образовавшихся ионов Fe^{2+} и перевода их вновь в Fe^{3+} ;

проведение процесса гранатообразования до прохождения керамического спекания;

снижение количества Fe_2O_3 в исходной шихте с целью уменьшения вероятности образования Fe^{2+} при высоких температурах обжига.

В настоящее время наиболее широко распространена следующая схема изготовления феррогранатов.

В шихтовой смеси должен быть некоторый недостаток Fe_2O_3 по сравнению со стехиометрическим составом (например, $3\text{Y}_2\text{O}_3$, $4,8\text{Fe}_2\text{O}_3$). В качестве исходных компонентов можно использовать Fe_2O_3 различной квалификации, а также окислы редкоземельных элементов и иттрия с содержанием основного вещества не ниже 99,9—99,5%.

Высокая однородность и активность шихты достигается смешением компонентов в водной среде в шаровых мельницах, атриторах, вибрационных мельницах со сложным вибрационным движением мелющих тел (типа WS-600).

Диффузионный обжиг проводится в брикетах при 1000—1200°C.

Измельчение осуществляется в том же оборудовании, что и смешение. Окончательное спекание проводится в воздушной среде при 1480—1550°C в зависимости от состава феррита.

В настоящее время десять марок иттриевых феррогранатов нормализовано (табл. 56). Все ферриты этой группы характеризуются малыми магнитными и диэлектрическими потерями при относительно высокой намагниченности, что делает их наиболее активными и широкополосными при использовании в самых различных СВЧ устройствах (от фарадеевского вращателя 2-и 3-см диапазона до широкополосных X и Y-циркуляторов метрового диапазона). Малые значения констант анизотропии и относительно большие (по сравнению с магниевыми феррохромитами) значения намагниченности насыщения обусловили низкие значения частот естественного ферромагнитного резонанса в этих материалах (300 МГц). Однако потери на частоте 2000 МГц в иттриевом феррогранате велики вследствие сильного влияния резонанса доменных границ. Для уменьшения влияния доменного резонанса и снижения намагниченности насыщения создана серия материалов, которая используется на частотах вплоть до 50 МГц.

В последнее время стало очевидным, что многие из указанных в табл. 56 параметров могут быть значительно улучшены; например, у 40СЧ 2tg δ_e может быть $(1 \div 2) \cdot 10^{-4}$ и меньше, разброс по величине ϵ' не более $\pm 0,3$, более низкие значения ΔH при высокой повторяемости (30—45 Э).

Феррогранат марки 10СЧ6 успешно используется в волноводных и полосковых циркуляторах в сантиметровой области СВЧ диапазона, в том числе и при низких температурах, что является их существенным преимуществом по сравнению с другими материалами.

Иттрий-алюминиевый феррогранат марки 30СЧ3 используется на частотах от 2000 МГц и выше в Y-циркуляторах (волноводных

ТАБЛИЦА 56
Характеристики некоторых нормализованных иттриевых ферритов

| Марка | Состав | Намагниченность насыщения $4\pi M_s$, Гс | ΔH , Э, при $f = 3000$ МГц | ϵ' при $f = 3000$ МГц | tg $\delta_e \cdot 10^4$ не более | Плотность ρ , г/см ³ | tg δ_e при $f = 10^4$ 000 МГц, не более |
|-------|--------|---|------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|--|
| 10СЧ6 | Y—Fe | 1760 ± 170 | ≤ 60 | $14,8 \pm 1,0$ | 7 | $5,02 \pm 0,15$ | — |
| 30СЧ3 | Y—Al | 1200 ± 120 | ≤ 70 | $14,6 \pm 1,5$ | 6 | $5,01 \pm 0,15$ | $3,2 \cdot 10^{-3}$ |
| 30СЧ6 | Y—Gd | 1300 ± 130 | ≤ 100 | $15,0 \pm 1,5$ | 5 | $5,4 \pm 0,16$ | — |
| 30СЧ9 | Y—Al | 1000 ± 100 | ≤ 60 | $14,5 \pm 1,4$ | 5 | $4,98 \pm 0,15$ | $2 \cdot 10^{-3}$ |
| 40СЧ2 | Y—Al | 780 ± 80 | ≤ 60 | $14,4 \pm 1,4$ | 5 | $4,97 \pm 0,15$ | $4 \cdot 10^{-3}$ |
| 40СЧ4 | Y—Gd | 900 ± 90 | ≤ 160 | $15,5 \pm 1,5$ | 3 | $5,60 \pm 0,16$ | $9 \cdot 10^{-4}$ |
| 40СЧ5 | Y—Al | 650 ± 65 | ≤ 60 | $14,5 \pm 1,4$ | 4 | $4,96 \pm 0,15$ | $3 \cdot 10^{-3}$ |
| 60СЧ | Y—Al | 470 ± 50 | ≤ 60 | $14,0 \pm 1,4$ | 4 | $4,92 \pm 0,15$ | $4 \cdot 10^{-3}$ |
| 80СЧ | Y—Al | 350 ± 35 | ≤ 60 | $13,5 \pm 1,3$ | 4 | $4,91 \pm 0,15$ | $2 \cdot 10^{-3}$ |
| 90СЧ | Y—Al | 210 ± 20 | ≤ 50 | $13,0 \pm 1,3$ | 3 | $4,89 \pm 0,15$ | $1 \cdot 10^{-3}$ |

и полосковых) в широком интервале температур (вплоть до гелиевых). Феррогранат 40СЧ2 с более низкой намагниченностью, чем 10СЧ6 и 30СЧ3, используется в устройствах на частотах от 1600 МГц в дорезонансных полях, в резонансных вентильях, работающих на частотах 4000—5000 МГц, а также в Y-циркуляторах, работающих в полях, лежащих за резонансом на частотах 400—800 МГц.

Феррогранаты марок 60СЧ, 80СЧ, 90СЧ имеют малые значения потерь на частоте 2000 МГц и успешно используются в X- и Y-циркуляторах, работающих в дорезонансных полях. В области за резонансом на материалах такого типа были созданы полосковые X и Y-циркуляторы, работающие в метровом диапазоне волн.

Литиевые ферриты. Широкое распространение в последнее время получили СВЧ ферриты на основе феррита лития $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$. Высокие температуры Кюри (680°C) и намагниченность насыщения (3600 Гс) и сравнительно малые значения константы анизотропии ($\sim 8 \cdot 10^4$ эрг/см³) позволили создать ряд замещенных литиевых ферритов, нашедших применение в различных СВЧ и ВЧ устройствах. Особый интерес представляют составы, в которых ионы Fe^{3+} замещены ионами Al^{3+} ; Ti^{3+} ; Zn^{2+} ; Cr^{3+} и др.

Исследование литий-алюминиевых ферритов $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ показало, что, как правило, они характеризуются относительно низким удельным электросопротивлением. Только составы с большим содержанием Al имеют допустимое для применения на СВЧ удельное сопротивление. Однако эти материалы практически не могут быть использованы в диапазоне СВЧ из-за низкой намагниченности насыщения.

Литий-титановые ферриты, отвечающие формуле $\text{Li}_{0,5+0,5z}\text{Fe}_{2,5-1,5z}\text{Ti}_z\text{O}_4$, представляют собой твердый раствор двух шпинелей: $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ и $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$. Температурная зависимость намагниченности насыщения этих материалов позволяет считать ферриты этой системы достаточно стабильными в температурном интервале от -50 до +80°C. Литий-титановые ферриты с $t \geq 0,4$ обладают высоким электросопротивлением ($\rho > 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}$), поскольку введение ионов Ti^{4+} в литиевую шпинель уменьшает вероятность образования ионов Fe^{2+} .

Упомянутые ферриты характеризуются малыми значениями диэлектрических потерь и являются перспективными с точки зрения температурной стабильности и малых потерь на СВЧ. Недостатком литий-титановых ферритов является относительно малая намагниченность.

С целью повышения намагниченности насыщения в системе Li—Ti ферритов производят частичное замещение группы ($\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}$) ионами Zn^{2+} . Полученные при этом материалы отвечают общей формуле $\text{Li}_{0,5+0,5z-0,5z}\text{Fe}_{2,5-1,5z-0,5z}\text{Ti}_z\text{Zn}_{0,5z}\text{O}_4$. Исходя из требуемых рабочих параметров ферритовых элементов, пределы значений для t и z должны соответствовать $0 \leq z \leq 0,4$

и $0,4 \leq t \leq 0,9$. Следует также иметь в виду, что при увеличении содержания цинка ($z > 0,4$) начинается резкое снижение намагниченности насыщения.

При $t \geq 0,4$ упомянутые ферриты, как правило, характеризуются малыми магнитными потерями (μ'' не более 0,05). Это позволяет путем изменения в системе значений t и z получать достаточно активные материалы для различных участков диапазона СВЧ при достаточно высоких значениях T_c . Для материалов системы Li—Ti—Zn ферритов с относительно высоким содержанием титана характерны малые диэлектрические потери, причем диэлектрическая проницаемость этих ферритов близка к аналогичным значениям для иттриевых гранатов.

Получили распространение ферритовые материалы сложного состава на основе Li—Ti феррита с добавками Mn и Bi. При этом ионы Mn вводятся вместо ионов Fe^{3+} для подавления возможного образования ответственных за потери ионов Fe^{2+} . Окись висмута вводится в Li—Ti—Zn-ферриты для снижения температуры спекания. Путем изменения содержания отдельных составляющих на основе упомянутого состава могут быть получены материалы с высокой температурной стабильностью, пористостью менее 1%, диэлектрическими потерями $\epsilon'' < 0,01$, причем их рабочие характеристики находятся в близком соответствии по свойствам с Y—Gd феррогранатами.

Результаты термографического анализа показали, что процесс получения литий-титановых ферритов характеризуется следующими особенностями.

Ферритизация проходит в две стадии (рис. 132): в интервале температур 700—730°C образуется литиевый феррит, а при повышении температуры до 740—780°C завершается получение состава литий-титановой шпинели. С увеличением концентрации титана эти процессы по температуре сближаются. Полноте ферритизации содействует жидкая фаза, образующаяся при плавлении углекислого лития. Ферритизация сопровождается расширением в интервале температур 600—900°C, возрастающим с увеличением количества титана. Это ухудшает спекаемость ферритов с повышением содержания титана.

Расширение сменяется активно развивающейся усадкой при плавлении эвтектики. Сильное расширение и чрезвычайно резкий переход к плавлению ведут к возникновению больших внутрен-

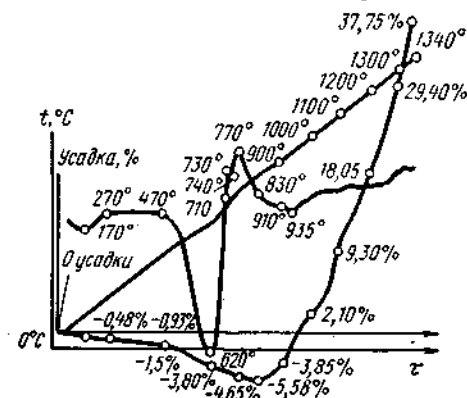


Рис. 132. Термограмма синтеза феррита $\text{Li}_{0,8}\text{Ti}_{0,6}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_4$

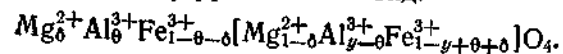
них напряжений. Поэтому составы с $t > 0,5$ требуют медленного нагрева и охлаждения (50°C в час).

Термограммы указывают, что при спекании Li—Ti ферритов наблюдаются конкурирующие процессы. С повышением концентрации титана продолжает увеличиваться расширение, ухудшающее спекание и требующее более высокой температуры обжига. В то же время заметен рост активности спекания в составах с $t \geq 0,6$ при температурах выше 1100°C в результате увеличения количества жидкой фазы.

Необходимо отметить, что на воспроизводимость свойств Li—Ti-ферритов применение партий сырья с различной активностью и способ смешения существенно не влияют. Наибольшее влияние при получении этих материалов оказывает температура окончательного обжига, особенно в районе температур выше 1100°C .

Магнитоферриты. СВЧ ферритовые материалы на основе феррита магния получили широкое распространение с начала развития ферритовой техники. Моноферрит магния в зависимости от термообработки имеет сравнительно высокую температуру Кюри (440°C), константу анизотропии $2,5 \cdot 10^4$ эрг/см³, удельное сопротивление $\rho \approx 10^3 - 10^6$ Ом·см и намагниченность насыщения около 1400 Гс. Последняя величина легко изменяется в требуемом направлении с помощью замещения магния другими ионами. Для ионов Mg^{2+} характерна способность изменять свое положение в решетке шпинели при одновременном вытеснении из октаэдрических или тетраэдрических положений магнитоактивных ионов Fe^{3+} . Для магниевого феррита степень обращения δ существенным образом зависит от метода приготовления. Изменение величины δ магниевого феррита является причиной значительного разброса его параметров. Постоянная кристаллической решетки лежит в пределах $8,33 - 8,40$ Å, $4\pi M_s$ изменяется от 1200 до 1600 Гс, температура Кюри — от 330 до 480°C , константа кристаллографической анизотропии — от $2 \cdot 10^4$ до $4 \cdot 10^4$ эрг/см³. Поэтому моноферриты магния, как правило, широкого технического применения не получили. Ниже рассмотрены некоторые распространенные СВЧ ферритовые материалы на основе феррита магния.

Магний-алюминиевый феррит. Замещением ионов Fe^{3+} немагнитными ионами Al^{3+} в магневом феррите можно получить материалы с заданным значением намагниченности насыщения с общей формулой для стехиометрических составов вида $\text{MgFe}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_4$. Поскольку ионы Al^{3+} могут присутствовать как в А, так и в В-положениях, структурная формула магний-алюминиевого феррита имеет вид:



Увеличение содержания Al^{3+} в $\text{MgFe}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ приводит к уменьшению намагниченности насыщения, точки Кюри, которые ли-

нейно уменьшаются с возрастанием y (рис. 133). В то же время замещение иона железа ионами Al^{3+} в октаэдрических положениях приводит к уменьшению вероятности образования Fe^{2+} и ослаблению электронного обмена между Fe^{3+} и Fe^{2+} , что является причиной увеличения ρ с возрастанием y и соответственно уменьшения диэлектрических потерь ϵ'' (рис. 134).

Наряду с Mg—Al ферритами стехиометрического состава в технике СВЧ применяются ферритовые материалы нестехиометрического состава. Для обоснованного выбора феррита для конкретного устройства необходимо проводить комплексное изу-

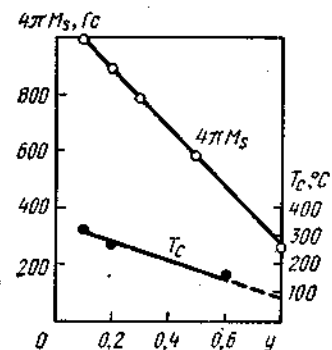


Рис. 133. Зависимость намагниченности насыщения $4\pi M_s$ и температуры Кюри T_c от содержания алюминия y

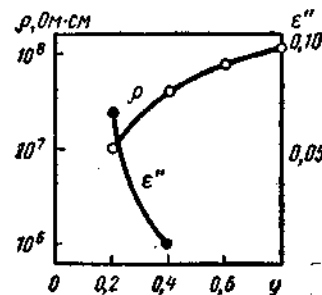


Рис. 134. Зависимость электрических параметров ферритов от содержания алюминия y

чение статических и СВЧ свойств и иметь полное представление о свойствах всей системы в целом.

Магний-алюминиевые феррошпинели используются при конструировании устройств для длинноволновой части диапазона (табл. 57).

Эффект резонанса доменных границ в этих материалах невелик и его влияние в СВЧ диапазоне незначительно.

Помимо указанных материалов, могут использоваться сложные составы на основе магниевого ферроалюмината. Для снижения потерь в диапазоне частот 3000 МГц и ниже используют замещение части MgO на MnO . Дальнейшего увеличения удельного сопротивления можно добиться, снижая температуру обжига дополнительным введением ионов меди. В вентилях устройствах, работающих в области дециметровых волн, можно использовать многокомпонентные магний-никель-марганцевые ферроалюминаты с низкой намагниченностью

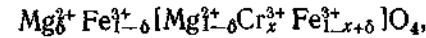


где x может изменяться от 0 до 0,75.

Магний-хромовые ферриты. Аналогично магний-алюминиевым феррошпинелям материалы с пониженным значением намагниченности насыщения могут быть получены путем замещения

| Марка феррита | $4\pi M_s$, Гс | B_s , Гс | B_r , Гс | H_c , Э | μ_r , Гс/Э | T_c , °С | ϵ | $\lg \delta_e$ | d , Г/см ³ | ρ , Ом·см | $2\Delta H$, Э | |
|---------------|-----------------|------------|------------|-----------|----------------|------------|------------|---------------------|-------------------------|---------------------|------------------|-------------------|
| | | | | | | | | | | | $\lambda = 3$ см | $\lambda = 10$ см |
| 1СЧ1 | 1980 | 1510 | 1150 | 4,0 | 20 | 450 | 8,2 | $4,1 \cdot 10^{-3}$ | 3,5 | $5,5 \cdot 10^8$ | 1000 | — |
| 2СЧ | 2070 | 1660 | 1260 | 11,0 | 10 | 500 | 9,2 | $1,0 \cdot 10^{-3}$ | 4,1 | $5,9 \cdot 10^8$ | 1000 | — |
| 2СЧ1 | 1880 | 1520 | 1040 | 4,0 | 24 | 370 | 10,6 | $6,4 \cdot 10^{-3}$ | 3,8 | $5,0 \cdot 10^8$ | 800 | 785 |
| 3СЧ | 1780 | 1200 | 1000 | 5,0 | 13 | 320 | 11,6 | $5,6 \cdot 10^{-3}$ | 4,1 | $5,5 \cdot 10^8$ | 650 | 435 |
| 3СЧ1 | 1500 | 1260 | 980 | 6,0 | 13 | 370 | 8,2 | $6,5 \cdot 10^{-3}$ | 3,7 | $1,9 \cdot 10^9$ | 720 | 760 |
| 3СЧ2 | 1070 | 500 | 140 | 10,0 | 14 | 310 | 6,5 | $1,5 \cdot 10^{-3}$ | 3,1 | $4,1 \cdot 10^7$ | 900 | 940 |
| 3СЧ3 | 2090 | 1780 | 1070 | 4,0 | 13 | 330 | 9,5 | $4,7 \cdot 10^{-3}$ | 4,6 | $5,1 \cdot 10^8$ | 400 | 480 |
| 3СЧ4 | 1980 | 1750 | 1185 | 3,0 | 56 | 220 | 11,4 | $8,5 \cdot 10^{-3}$ | 4,1 | $5,1 \cdot 10^8$ | 600 | 410 |
| 3СЧ5 | 2530 | 2410 | 1850 | 3,0 | 54 | 300 | 12,5 | $6,7 \cdot 10^{-3}$ | 4,3 | $3,9 \cdot 10^{10}$ | 280 | 204 |
| 3СЧ6 | 3100 | 3090 | 2350 | 1,0 | 140 | 200 | 12,2 | $1,7 \cdot 10^{-2}$ | 4,6 | $1,1 \cdot 10^7$ | 100 | 350 |
| 3СЧ7 | 1500 | 1500 | 1030 | 3,0 | 23 | 330 | 11,1 | $1,7 \cdot 10^{-3}$ | 4,1 | $3,2 \cdot 10^{10}$ | 180 | 170 |
| 3СЧ9 | 3080 | 2950 | 2430 | 1,0 | 40 | 230 | 13,2 | $1,7 \cdot 10^{-2}$ | 4,4 | $1,0 \cdot 10^6$ | 170 | 410 |
| 3СЧ15 | 2040 | 1600 | 1300 | 2,0 | 12 | 360 | 12,0 | $8,0 \cdot 10^{-3}$ | 4,5 | $4,7 \cdot 10^9$ | 470 | 230 |
| 4СЧ | 670 | 480 | 930 | 5,5 | 8 | 270 | 5,2 | $3,3 \cdot 10^{-3}$ | 2,1 | $9,0 \cdot 10^7$ | — | — |
| 4СЧ1 | 1030 | 550 | 270 | 5,0 | 9 | 250 | 6,5 | $2,1 \cdot 10^{-3}$ | 2,7 | $4,0 \cdot 10^7$ | 700 | — |
| 4СЧ2 | 710 | 600 | 340 | 6,5 | 8 | 280 | 5,5 | $1,1 \cdot 10^{-3}$ | 2,5 | $5,2 \cdot 10^8$ | 900 | — |
| 4СЧ3 | 690 | 500 | 250 | 13,0 | 5 | 400 | — | — | 2,0 | $1,6 \cdot 10^7$ | 1100 | — |
| 4СЧ4 | 1680 | 1130 | 780 | 3,5 | 18 | 310 | 9,5 | $1,2 \cdot 10^{-2}$ | 3,5 | $4,8 \cdot 10^7$ | 800 | 545 |
| 4СЧ5 | 1340 | 790 | 460 | 9,0 | 11 | 360 | 7,8 | $8,0 \cdot 10^{-3}$ | 3,8 | $7,0 \cdot 10^{10}$ | 950 | — |
| 4СЧ11 | 2270 | 2120 | 1680 | 2,0 | 20 | 320 | 9,5 | $3,0 \cdot 10^{-3}$ | 4,2 | — | 300 | 435 |

ионов Fe^{3+} слабомагнитными ионами Cr^{3+} . Общая формула $Mg-Cr$ ферритов $MgFe_{2-x}Cr_xO_4$, а структурная



где δ существенным образом зависит от режима термообработки.

Как и в случае $Mg-Al$ ферритов, увеличение электросопротивления и уменьшение ϵ $Mg-Cr$ ферритов может быть объяснено ослаблением электронного обмена между Fe^{3+} и Fe^{2+} за счет ионов Cr^{3+} .

Температура Кюри, показанная на рис. 135 для стехиометрических составов, так же, как и $4\pi M_s$, линейно уменьшается с возрастанием концентрации ионов Cr^{3+} , что находится в соответствии с ослаблением AB -обменного взаимодействия.

Интенсивный процесс спекания $Mg-Cr$ -ферритов начинается в интервале температур обжига 1000—1100°С и сопровождается возрастанием индукции и начальной магнитной проницаемости материала. В этом же интервале температур обжига наблюдается максимум коэрцитивной силы. Появление этого максимума связано с возникновением внутренних напряжений в образце в период начала спекания из-за существенного сокращения размеров.

Удельное электросопротивление снижается по мере повышения температуры обжига и зависит от скорости охлаждения. Резкое охлаждение приводит к снижению сопротивления на два порядка. $Mg-Cr$ ферриты нашли широкое применение в длинноволновой части сантиметрового диапазона. Для этой цели на основе результатов комплексного исследования широкой области нестехиометрических составов разработаны материалы для практического применения.

Магний-хромовые феррошпинели — 10СЧ8, 15СЧ1, 30СЧ и 40СЧ — характеризуются малыми значениями индукции насыщения B_s примерно такими же, как и магнитные ферроалюминаты, но частоты естественного резонанса у них значительно ниже (300 и 1200 МГц соответственно.) Следовательно, магнитные потери на частоте 3000 МГц в этих материалах малы и ферриты такого типа широко используются в устройствах, работающих в малых подмагничивающих полях.

Феррит марки 10СЧ8 применяют в фазовращателях Рэджиа—Спенсера на частоте 3000 МГц и в Y-циркуляторах 10—12-см диапазона волн, а феррит марки 15СЧ1 — в классических циркуляторах, работающих на частоте до 2000 МГц.

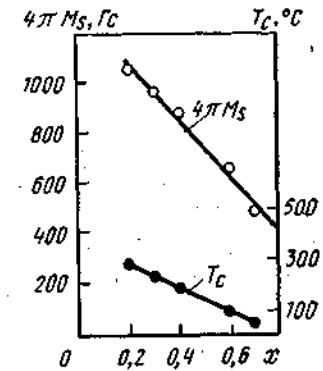


Рис. 135. Зависимость $4\pi M_s$ и T_c от содержания хрома x

Феррит 30СЧ используют как в волноводных циркуляторах высокого уровня мощности, так и в коаксиальных вентиллях дециметрового диапазона волн.

Существенным недостатком всей группы Mg—Cr-ферритов являются низкие значения точки Кюри, ограничивающие область применения этих материалов при повышенных температурах. Никель-хромовым феррошпинелям типа 10СЧ12 и 15СЧ свойственны большие значения энергии анизотропии, вследствие чего они не могут быть использованы в резонансных полях. Эти материалы применяются только в резонансных устройствах, работающих на высоком уровне мощности.

Никелевые ферриты. Ферриты на основе NiFe_2O_4 нашли применение в миллиметровой и коротковолновой части сантиметрового диапазона длин волн. Для этих ферритов характерны: 1) высокая намагниченность насыщения $4\pi M_s > 2000$ Гс; 2) относительно малая ширина линии ферромагнитного резонанса 200—300 Э; 3) высокая точка Кюри (до 500°C).

Никель-цинковые ферриты в области СВЧ обычно обладают значительными потерями и широкой полосой резонансного поглощения. Однако увеличением плотности материала можно добиться некоторого уменьшения ΔH . С этой целью в никелевые ферриты вводят небольшие добавки окиси меди. Окись меди, отличающаяся низкой температурой плавления (1235°C), позволяет снизить температуру спекания изделий на основе никелевого феррита на 100—200° С по сравнению с аналогичными ферритами, не содержащими окиси меди.

Широкое применение в миллиметровом диапазоне СВЧ нашли ферриты на основе NiFe_2O_4 с добавками цинка, меди, марганца, кобальта.

Среди этих материалов имеются ферриты с высокой прямоугольностью петли гистерезиса в малых подмагничивающих полях ($\alpha > 0,8$), достаточной температурной стабильностью намагниченности насыщения, низкими потерями, малой коэрцитивной силой (0,6—0,8 Э), малыми диэлектрическими потерями ($\text{tg } \delta = 4 \cdot 10^{-3} - 6 \cdot 10^{-4}$).

Для получения никелевого феррита с высоким удельным электросопротивлением ($> 10^{10}$ Ом·см) используется шихта с недостатком окиси железа — до 5,0% (мол.) и содержанием до 2% (мол.) окислов марганца и кобальта. Количество Мп, вводимого в шихту, зависит от температуры изотермической выдержки при спекании. Оно, как правило, увеличивается с ростом температуры спекания. Для получения высокого электросопротивления никелевые ферриты спекают в атмосфере кислорода.

Материалы на основе феррита никеля характеризуются относительно высокими потерями. Это ограничивает их применение диапазоном миллиметровых волн.

СВЧ ферриты с прямоугольной петлей гистерезиса. Для ряда переключающих устройств, главным образом фазовраща-

телей, большой интерес представляют СВЧ ферриты с ППГ. Часто в этих приборах ферритовые элементы применяют в состоянии остаточной намагниченности. Эффективность использования материала в этом случае тем больше, чем выше прямоугольность петли гистерезиса. В некоторых случаях ферриты должны обладать минимальной коэрцитивной силой для увеличения быстродействия устройств и уменьшения мощности полей управления.

Как указывалось выше, спонтанная прямоугольность петли гистерезиса возрастает с увеличением кристаллографической магнитной анизотропии. Феррит с высоким значением коэффициента прямоугольности петли гистерезиса $K_{\text{ППГ}}$ должен обладать малой магнитострикцией насыщения с достаточно крупным и однородным зерном. Однако увеличение константы анизотропии находится в известном противоречии с малыми значениями магнитных потерь и коэрцитивной силы. Поэтому при разработке СВЧ ферритов с ППГ следует эти обстоятельства учитывать. Получение ферритов с оптимальными свойствами зависит от многих факторов, главными из которых является выбор состава и разработка наиболее рациональной технологии изготовления ферритовых изделий. Поскольку к большинству СВЧ ферритов с ППГ предъявляются высокие требования по рабочим параметрам, они, как правило, имеют сложный состав и процессы их получения соответствуют жестким технологическим требованиям.

Так, основные трудности, возникающие при выборе материала для фазовращателей, связаны с получением максимальной величины управляемого сдвига, термостабильного в рабочем интервале температур (от -60 до +85° С), малых энергии и времени перемагничивания при минимальном значении потерь на низком и высоком уровне мощности. К свойствам ферритового материала, ответственного за рабочие параметры фазовращателя, относятся параметры петли гистерезиса, их термостабильность в рабочем интервале температур, магнитные и диэлектрические потери, а также порог неустойчивости спиновых волн. Оптимальными считаются следующие значения параметров феррита:

- 1) коэффициент прямоугольности петли гистерезиса $K_{\text{ППГ}} (M_r/M_s) > 0,8$;
- 2) коэффициент квадратности петли гистерезиса $K_k = M_r/M(H = 3 \div 5 H_c) > 9$; где M_r — остаточное намагничивание;
- 3) температурный коэффициент остаточной намагниченности в интервале температур от -60 до +85° С $TKM_r = \frac{M_{r-60} - M_{r+85}}{M_{r+20} \Delta t} 100 \leq 0,1\% / ^\circ\text{C}$,

где $\Delta t = t_1 - t_2$;

- 4) коэрцитивная сила $H_c < 1,0$ Э; 5) температура Кюри $T_c > 200^\circ\text{C}$; 6) магнитные потери — минимальные; 7) диэлектрические потери $\text{tg } \delta_s = 5 \cdot 10^{-4}$; 8) порог неустойчивости спиновых волн $\Delta H_k = 2 \div 20$ Э (в зависимости от частотного диапазона).

Магний-марганцевые ферриты. В отличие от ферритов с ППГ область ферритов СВЧ характеризуется недостатком окиси железа и высоким содержанием окиси магния.

Наиболее широко применяемые составы лежат в области существования твердых растворов и могут быть описаны общей формулой $Mg_{1,61-x}Mn_xFe_{1,39}O_4$, где x изменяется от 0 до 1,61. Они используются в качестве материалов для СВЧ устройств, работающих в средней части сантиметрового диапазона.

В зависимости от состава в магний-марганцевых ферритах существенно изменяется намагниченность насыщения, а малые значения константы анизотропии обуславливают снижение магнитных потерь. Кроме того, для этих материалов характерны малые значения диэлектрических потерь и в ряде случаев высокий коэффициент прямоугольности. Магний-марганцевые ферриты имеют относительно низкую точку Кюри и, следовательно, сравнительно невысокую термостабильность, а также низкую величину порогового поля. Для обычных $Mg-Mn$ -ферритов наблюдается нелинейный рост потерь при малой величине импульсной мощности.

Свойства ферритов, содержащих марганец, в сильной степени зависят от состава атмосферы спекания. Возможность окисления ионов Mn^{2+} до Mn^{3+} создает условия для получения шпинели с различными характеристиками. При этом существенно изменяются электрические и магнитные параметры ферритовых материалов.

Изменяя содержание кислорода в атмосфере при обжиге магний-марганцевых ферритов, можно регулировать дефектность их структуры и управлять электромагнитными параметрами. Свойства магний-марганцевых ферритов существенно зависят не только от их химического состава, но и от степени дефектности структуры, связанной с обменом кислорода между кислородной основой шпинели и составом атмосферы при обжиге и охлаждении.

Таким образом, для получения магний-марганцевых ферритов заданного состава с оптимальными свойствами и высокой воспроизводимостью необходим комплексный подход и учет всех стадий технологического процесса получения изделий.

На основе системы $MnO-MgO-Fe_2O_3$ создано большое количество нормализованных СВЧ ферритов.

Среди магневых ферритов максимальной намагниченностью насыщения обладают ферриты $3C46$ и $3C49$, используемые в вентилях на смещение поля и в быстродействующих устройствах ($3C49$).

Наиболее термостабильным по зависимости намагниченности насыщения от температуры является феррит $2C4$, для которого характерно наличие широкой полосы поглощения при ферромагнитном резонансе. В то же время СВЧ феррит сложного состава $3C415$ при сравнительно высокой намагниченности $4\pi M_s \approx 2000$ Гс в достаточной степени термостабилен при относительно

малых значениях H_c . Материалы этого типа являются перспективными для быстродействующих СВЧ устройств.

Ферритовые элементы марок $2C41$ и $4C44$ могут быть использованы в качестве вкладышей в вентилях, циркуляторах, переключателях, модуляторах и фазовращателях в коротковолновой части сантиметрового диапазона. В Y -циркуляторах (полосковых и волноводных) этот материал также применяется на более низкой частоте.

В устройствах резонансного типа упомянутые ферриты применяются на более высоких частотах.

11. РАДИОПОГЛОЩАЮЩИЕ ФЕРРИТОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Интенсивное развитие техники способствует появлению новых направлений в применении ферритов. В частности, известно, что ферритовые материалы могут быть использованы для поглощения электромагнитной энергии.

Технология изготовления радиопоглощающих ферритовых материалов практически совпадает с керамическими процессами получения магнитномягких ферритов никель-цинковой и марганец-цинковой системы. При этом в зависимости от назначения могут быть изготовлены пластины различных размеров или заготовки для получения ферритового порошка — наполнителя ферритодизлектриков.

По сравнению с интерференционными покрытиями ферритовые радиопоглощающие покрытия обладают меньшей толщиной поглощающего слоя и более широким рабочим диапазоном.

В ферритовом слое поглощение электромагнитной энергии в диапазоне частот связано с видом частотной зависимости магнитной проницаемости, что создает такие условия, при которых парциальные волны находятся в противофазе и имеют равные амплитуды. Наличие в магнитном спектре широкой области значений μ'' , превышающих μ' , является необходимым условием поглощения электромагнитной энергии (μ' и μ'' — мнимая и действительная части магнитной проницаемости).

Коэффициент отражения слоя феррита, нанесенного на металлическую поверхность, при нормальном падении электромагнитных волн определяется следующим выражением:

$$R = \frac{V\mu/\epsilon j \operatorname{tg}(kd\sqrt{\mu\epsilon}) - 1}{V\mu/\epsilon j \operatorname{tg}(kd\sqrt{\mu\epsilon}) + 1}, \quad (234)$$

где $\mu = \mu' - j\mu''$, $\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$ — комплексная магнитная и диэлектрическая проницаемости феррита соответственно; d — толщина слоя; k — волновое число в вакууме ($k = \omega/c = 2\pi/\lambda$, где ω — циклическая частота; λ — длина волны в вакууме).

Для слоя малой толщины при $kd\sqrt{\mu\epsilon} \ll 1$ отсутствие отражения соответствует условиям

$$kd\mu'' = 1 \text{ или } \mu'' = c/\omega d = \lambda/2\pi d; \mu' \ll 1. \quad (235)$$

Второй порядок приближения (учитывается второй член разложения выражения (234) в ряд) уточняет требование для ϵ' , которое принимает вид: $\mu' \leq \epsilon'/3$ при $\epsilon'' \ll 1$.

Таким образом, условие отсутствия отражения электромагнитных волн может быть записано, как

$$\sqrt{\frac{|\epsilon|}{\mu}} \ll 1. \quad (236)$$

В результате анализа условий согласования волновых сопротивлений поглощающего слоя феррита и свободного пространства установлено, что в соответствии с дисперсионной зависимостью магнитной проницаемости ферриты характеризуются двумя рабочими диапазонами значительного поглощения электромагнитной энергии: основным в области низких и дополнительным в области высоких частот. Для каждого диапазона поглощения характерна согласующая толщина ферритового слоя (d_{m_1} — основная, d_{m_2} — дополнительная), которая соответствует случаю практически полного поглощения на согласующей частоте (f_{m_1} — основная, f_{m_2} — дополнительная).

Согласующая толщина d_{m_1} не зависит от длины волны и является простой функцией Сноэка

$$d_{m_1} = C/2\pi S, \quad (237)$$

где C — скорость света; $S = (\mu_n - 1)f_u$ — параметр Сноэка.

Параметр Сноэка для известных ферритов со структурой шпинели не превышает 10 ГГц, а величина d_{m_1} не превышает 4 мм.

В зависимости от свойств феррита согласующая частота f_{m_1} изменяется в пределах от нескольких мегагерц до 2000 МГц. Было установлено, что отношение между согласующей частотой f_{m_1} и резонансной f_u (f_u соответствует радиочастотному резонансу) зависит от величины начальной магнитной проницаемости. Область этих отношений находится в пределах от 3 до 27, причем большему значению f_{m_1}/f_u соответствует большее значение μ_n .

Относительный рабочий диапазон ферритов, определяемый как отношение диапазона, в котором КСВн не превышает 1,2, к величине f_{m_1} , тем больше, чем выше начальная магнитная проницаемость материала.

В дополнительном диапазоне поглощения электромагнитной энергии согласующая толщина d_{m_2} ферритового покрытия пропорциональна длине волны. Для дополнительной согласующей частоты f_{m_2} , которая изменяется в зависимости от свойств феррита в пределах от 5000 до 12000 МГц, наблюдается постоянное значение произведения $f_{m_2} \cdot d_{m_2}$, составляющее 28—30 ГГц·мм.

Ферритовые материалы могут быть использованы в качестве поглощающих покрытий при относительно низких и высоких температурах.

Наряду с монолитными ферритами в качестве поглощающих материалов для уменьшения отражения электромагнитных волн

от различных объектов с достаточной эффективностью используются неэластичные (ферритопласты) и эластичные (ферритоэласты) ферритодиэлектрики, представляющие собой смесь ферритовых порошков со связующим. При этом рассмотренные выше условия поглощения электромагнитной энергии выполняются и для ферритодиэлектрических слоев.

Ферритодиэлектрик, используемый в качестве поглощающего материала, как и феррит, обладает согласующими частотами f_{m_1} и f_{m_2} и согласующими толщинами d_{m_1} и d_{m_2} соответственно. Согласующие частоты в ферритодиэлектриках выше, чем в ферритах, и могут существенно изменяться в зависимости от изменения соотношения компонентов в составе ферритодиэлектриков.

Изменение согласующей частоты в зависимости от весового отношения может быть представлено логарифмическими формулами. В случае однородного смешивания в весовом отношении $W_1 : W_2$ материала I (с удельным весом δ_1) и материала II (с удельным весом δ_2) комплексные магнитная и диэлектрическая проницаемости смешанных материалов выражаются так:

$$\begin{aligned} \log \mu_i &= k_1 \log \mu_1 + k_2 \log \mu_2; \\ \log \epsilon_i &= k_1 \log \epsilon_1 + k_2 \log \epsilon_2, \end{aligned} \quad (238)$$

где $\mu_i = \mu' - j\mu''$; $\epsilon_i = \epsilon' - j\epsilon''$ — комплексные магнитная и диэлектрическая проницаемости i -того материала; k_1 и k_2 — объемные отношения материалов I и II, определяющиеся выражениями:

$$k_1 = \frac{W_1/\delta_1}{W_1/\delta_1 + W_2/\delta_2}; \quad k_2 = \frac{W_2/\delta_2}{W_1/\delta_1 + W_2/\delta_2}. \quad (239)$$

При условии, что материал I — ферритовый порошок, а материал II — диэлектрик, $\mu_2 = 1$ (т. е. $\log \mu_2 = 0$) и из уравнения (238) следует

$$\mu_i = \mu_1^{k_1}; \quad 0 < k_1 < 1. \quad (240)$$

Обычно $\mu_i' < \mu_1'$.

Исходя из толщины поглощающего слоя, удовлетворяющей условию отсутствия отражения, можно получить теоретическое соотношение между f_m и d_m .

Когда ферритодиэлектрик изготавливается на основе нескольких ферритовых порошков (например, А, В, С), его согласующая частота оценивается по формуле

$$f_m = \frac{W_A f_{mA} W_B f_{mB} W_C f_{mC}}{W_A + W_B + W_C}, \quad (241)$$

где f_{mA} , f_{mB} , f_{mC} — согласующие частоты ферритов А, В, С; W_A , W_B , W_C — весовые отношения применяемых ферритов.

Значение f_m можно изменять путем смешения нескольких видов ферритовых порошков с тем же самым диэлектриком. Более низкая согласующая частота получается при использовании

в качестве ферромагнитного наполнителя материала с большой начальной магнитной проницаемостью.

Использование ферритодieleктриков в качестве поглощающих материалов открывает новые возможности применения ферритов в области защиты от радиоизлучения.

12. ФЕРРОКСПЛАНЫ

Структура и состав этих материалов, применяемых в широком диапазоне от 100 до 300 МГц, описаны ранее. Ниже приводятся

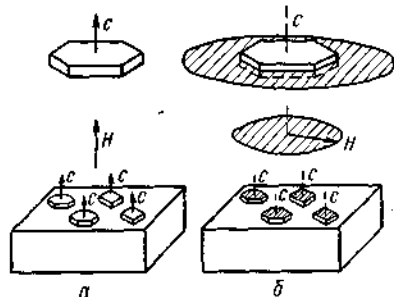


Рис. 136. Текстуировка частиц ферритового порошка с гексагональной структурой при помощи магнитного поля (каждая частица состоит из одного пластинчатого кристалла):

а — гексагональная ось с перпендикулярна плоскости пластинки и совпадает с направлением прессования; б — материал с плоскостью легкого намагничивания; прессование происходит во вращающемся поле, причем ось с перпендикулярна плоскости вращения этого поля

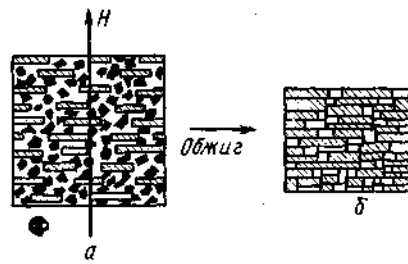


Рис. 137. Схема получения текстуированного ферроксила с помощью топотактической реакции:

а — исходная смесь содержит составляющую из кристаллов с высокой анизотропией (заштрихована); в этой составляющей текстура создается магнитным полем Н; на зачерненные частицы поле не влияет; б — при обжиге образуется новое химическое вещество (частиче штрихи), характеризующееся той же текстурой, что и ориентированное исходное вещество

некоторые дополнительные сведения о свойствах и технологии их получения.

Как известно, ферроксиланы характеризуются плоскостью легкого намагничивания, причем их свойства могут быть существенно улучшены текстуировкой заготовок — прессованием водной суспензии ферритового порошка в сильном постоянном магнитном поле.

В случае плоскости легкого намагничивания прессование производится в поле, вращающемся в плоскости, перпендикулярной направлению прессования (рис. 136).

При синтезе ферроксиланов используется новый принцип проведения химических реакций, получивший название топотаксии. Он состоит в том, что в твердофазной реакции ориентация кристаллов продукта реакции совпадает с ориентацией кристаллов одного из вступающих в эту реакцию веществ. Например, образование ферроксила с плоскостью легкого намагничивания $\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}(\text{Co}_2\text{W})$ происходит по реакции $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}\uparrow + 2\text{CoO} + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}\uparrow$, где знаки \uparrow и \perp соответственно обозначают ось и плоскость легкого намагничивания. Схема такого процесса приведена на рис. 137, а соответствующие топотактические реакции — в табл. 58.

ТАБЛИЦА 58

Топотактические реакции, на основе которых получают ферроксиланы

$\text{Co}_6\text{Zn}_{12-\delta}\text{Z} = \text{Ba}_3\text{Co}_6\text{Zn}_{12-\delta}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}; \text{Co}_6\text{Zn}_{12-\delta}\text{W} = \text{BaCo}_6\text{Zn}_{12-\delta}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27};$

$\text{Co}_6\text{Ti}_6\text{M} = \text{BaCo}_6\text{Ti}_6\text{Fe}_{12-2\delta}\text{O}_{16} \text{ и } \text{MeFe}_2\text{O}_4$

| Уравнение реакции | Степень ориентации |
|---|---|
| $2\text{M}\uparrow + \text{BaCO}_3 + \delta\text{CoCO}_3 + 2(2-\delta)\text{ZnO} \rightarrow \text{Co}_6\text{Zn}_{12-\delta}\text{Z} + (1+\delta)\text{CO}_2 \quad (\delta = 0,5; 0,6; 0,7)$ | Низкая, $f = 0,1$ |
| $\delta\text{M}\uparrow + (1-\delta/2)\text{Zn}_2\text{Z}\uparrow + \frac{1}{2}\delta\text{BaCO}_3 + \delta\text{CoCO}_3 \rightarrow \text{Co}_6\text{Zn}_{12-\delta}\text{Z} + \frac{3}{2}\delta\text{CO}_2 \quad (\delta = 0,5; 0,6; 0,7; 1,0)$ | Средняя — высокая, $0,3 < f < 0,7$ |
| $(1-\delta/2)\text{Zn}_2\text{Z}\uparrow + \frac{3}{2}\delta\text{BaCO}_3 + \delta\text{CoCO}_3 + 6\delta\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Co}_6\text{Zn}_{12-\delta}\text{Z} + \frac{5}{2}\delta\text{CO}_2 \quad (\delta = 0,5; 0,6; 0,7; 1,0)$ | Высокая — очень высокая, $0,6 < f < 0,91$ |
| $(\delta/2)\text{Co}_2\text{Z}\perp + (1-\delta/2)\text{Zn}_2\text{Y}\perp + (1-\delta/2)\text{BaCO}_3 + (6-3\delta)\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Co}_6\text{Zn}_{12-\delta}\text{Z} \quad (\delta = 0,5; 0,6; 0,7; 1,0)$ | Высокая, $0,7 < f < 0,8$ |
| $\frac{4}{3}\text{Fe}_2\text{W}\uparrow + \frac{5}{3}\text{BaCO}_3 + 2\text{CoCO}_3 + \frac{2}{3}\text{O}_2 \rightarrow \text{Co}_6\text{Z} + \frac{11}{3}\text{CO}_2$ | Средняя, $f = 0,2$ |
| $\text{M}\uparrow + \delta\text{CoCO}_3 + (2-\delta)\text{ZnO} + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Co}_6\text{Zn}_{12-\delta}\text{W} + \delta\text{CO}_2 \quad (\delta = 0,6; 0,7; 0,8; 1,0)$ | Высокая — очень высокая, $0,5 < f < 0,89$ |
| $\frac{1}{3}\text{Zn}_2\text{Z}\uparrow + \delta\text{CoCO}_3 + \left(\frac{4}{3}-\delta\right)\text{ZnO} + 4\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Co}_6\text{Zn}_{12-\delta}\text{W} + \delta\text{CO}_2 \quad (\delta = 0,6; 0,7; 0,8; 1,0)$ | Высокая, $0,5 < f < 0,84$ |

| Уравнение реакции | Степень ориентации |
|--|---|
| $\frac{1}{3} \text{Co}_2\text{Z} \uparrow + \left(\delta - \frac{2}{3} \right) \text{CoCO}_3 + (2 - \delta) \text{ZnO} + 4\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Co}_6\text{Zn}_{2-6}\text{W} + \left(\delta - \frac{2}{3} \right) \text{CO}_2 \quad (\delta = 0,7; 0,8)$ | Высокая — очень высокая, $0,8 < f < 0,98$ |
| $(1 - \delta/6) \text{M} \uparrow + \frac{8}{6} \text{BaCO}_3 + 8\text{CoCO}_3 + \delta \text{TiO}_2 \rightarrow \text{Co}_6\text{Ti}_6\text{M} + \frac{7}{6} \delta \text{CO}_2 \quad (\delta = 1,1; 1,3; 1,5)$ | Высокая — очень высокая, $0,5 < f < 0,97$ |
| $\frac{1}{3} \text{Co}_2\text{Z} \uparrow + \frac{13}{30} \text{CoCO}_3 + \frac{1}{5} \text{TiO}_2 + \frac{9}{10} \text{TiFe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Co}_{1,1}\text{Ti}_{1,1}\text{M} + \frac{13}{10} \text{CO}_2$ | Средняя, $f = 0,3$ |
| $\frac{10}{11} \text{Fe}_{1,0}^{\text{II}}\text{Ti}_{1,0}\text{M} \uparrow + \frac{1}{11} \text{BaCO}_3 + \text{CoCO}_3 + \frac{1}{11} \text{TiO}_2 + \frac{5}{22} \text{O}_2 \rightarrow \text{Co}_{1,0}\text{Ti}_{1,0}\text{M} + \frac{12}{11} \text{CO}_2$ | Высокая, $f = 0,5$ |
| $\frac{1}{2} \text{Zn}_2\text{Z} \uparrow + \frac{1}{2} \text{BaCO}_3 + \text{ZnO} \rightarrow \text{Zn}_2\text{Y} + \text{CO}_2$ | Низкая |
| $\text{CoW} \uparrow + 5\text{CoCO}_3 \rightarrow 7\text{CoFe}_2\text{O}_4 + \text{BaFe}_2\text{O}_4 + 5\text{CO}_2$ | |
| $\text{Ni}_2\text{W} \uparrow + 5\text{ZnO} \rightarrow 7\text{Ni}_{12/7}\text{Zn}_{6/7}\text{Fe}_2\text{O}_4 + \text{BaFe}_2\text{O}_4$ | |
| $\text{Zn}_2\text{W} \uparrow + 5\text{NiCO}_3 \rightarrow 7\text{Zn}_{12/7}\text{Ni}_{6/7}\text{Fe}_2\text{O}_4 + \text{BaFe}_2\text{O}_4 + 5\text{CO}_2$ | |

Примечание. Значки \uparrow и \downarrow обозначают ориентацию в статическом или вращающемся магнитном поле соответственно.

Окончательный обжиг производится в интервале температур от 1100 до 1300°С в течение нескольких часов. В зависимости от степени ориентации полученные материалы характеризуются следующими магнитными свойствами: $\mu_n = 6 \div 8$ Гс/Э; $B_s = 2000 \div 3000$ Гс; $\text{tg } \delta_\mu = 0,01 \div 0,02$.

13. МАГНИТНОТВЕРДЫЕ ФЕРРИТЫ

Магнитнотвердые ферриты, т. е. ферритовые материалы с высокой коэрцитивной силой по напряженности $H_c > 1000$ Э, применяются для создания магнитных полей в устройствах различного назначения. Широкое распространение для этих целей получили гексаферриты на основе окиси бария, которые в отличие от феррошпинелей и феррогранатов имеют гексагональную структуру.

На рис. 138 приведен концентрационный треугольник, на котором точками М, Y, Z и W отмечены типовые составы гексагональных ферритов. При этом составы Y, Z и W относятся к феррокспланам только в случае, если $\text{Me} = \text{Co}^{2+}$.

Соединение типа М, состав которого близок к формуле $\text{BaO} \cdot$

$6\text{Fe}_2\text{O}_3$, применяется в качестве материала для постоянных магнитов с высокой коэрцитивной силой. Впервые свойства этого феррита бария были обнаружены группой голландских ученых, усилиями которых была разработана промышленная технология изготовления ферритовых магнитов под названием «ферроксдюр». В настоящее время это коммерческое название широко используется для обозначения самого материала.

Было показано, что высокая коэрцитивная сила бариевого гексаферрита обусловлена существованием одной оси легкого намагничивания (ОЛН) при высоком значении константы магнитной кристаллографической анизотропии $K_1 = 3,0 \cdot 10^6$ эрг/см³. Это значительно затрудняет процессы перемагничивания. Теоретическое значение коэрцитивной силы по намагниченности бариевого гексаферрита для случая чистого вращения составляет $H_c \approx 17000$ Э.

Другой особенностью этого материала является относительно низкая намагниченность насыщения, вызванная антиферромагнитным упорядочением магнитных моментов катионов Fe^{3+} . Суммарный магнитный момент элементарной ячейки при этом определяется ионами Fe^{2+} , расположенными в гексагональных

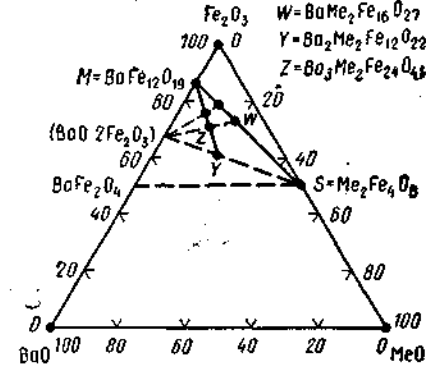


Рис. 138. Концентрационный треугольник в $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{MeO}$ составы гексаферритов типов М, Y, Z, W

узлах, и составляет величину намагниченности насыщения $4\pi M_s = 4700$ Гс. По сравнению с намагниченностью насыщения известных металлических магнитотвердых материалов (например, Al—Ni—Co-сплавов, сплавов Sm—Co и т. д.) у феррооксидов эта величина в два—три раза ниже. Однако высокая коэрцитивная сила ($H_c \approx 3500 \div 4000$ Э), в сочетании с отсутствием в их составе дефицитных и дорогостоящих сырых материалов способствует широкому распространению феррооксидов. Высокая коэр-

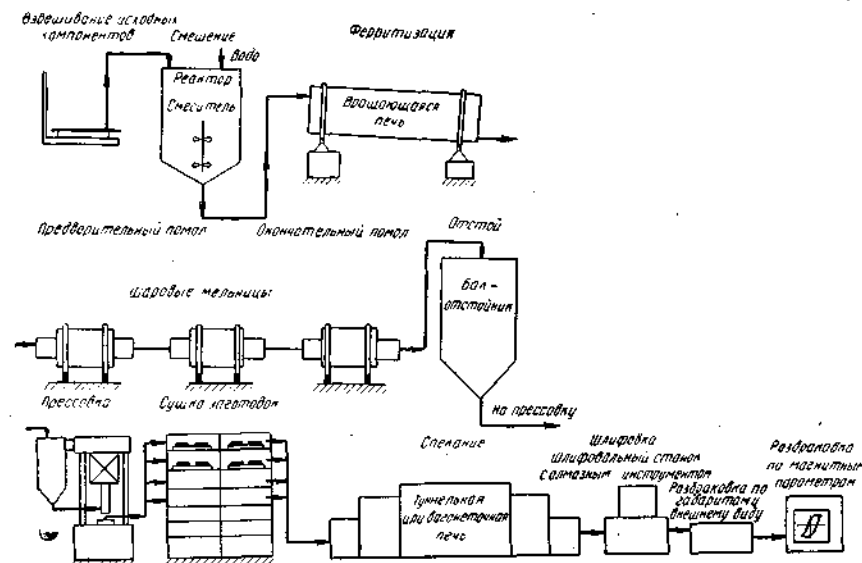


Рис. 139. Технологическая схема изготовления гексаферритов бария

цитивная сила феррита бария позволяет изготавливать магниты с большим размагничивающим фактором (плоской формы): оптимальное отношение длины магнита к его диаметру составляет $l/D < 1$. Бариевые магниты также чрезвычайно устойчивы к внешним размагничивающим полям.

В отечественной и зарубежной промышленности для изготовления постоянных магнитов из феррита бария широко используется обычная керамическая технология. Одна из прогрессивных технологических схем промышленного изготовления анизотропных магнитов из феррита бария представлена на рис. 139.

В качестве исходных компонентов при производстве оксидно-бариевых магнитов применяются углекислый барий $BaCO_3$, который при температурах $800\text{—}900^\circ\text{C}$ разлагается на окись бария BaO и углекислый газ, и окись железа Fe_2O_3 . Последняя и вступает в твердофазную реакцию ферритизации с окисью бария BaO при температурах $1100\text{—}1200^\circ\text{C}$. В некоторых случаях ферритизация проводится при более высоких температурах $\sim 1300\text{—}1400^\circ\text{C}$, что приводит к получению более высокой остаточной

индукции B_r , а также более высокой квадратности петли гистерезиса, т. е. максимальной магнитной энергии $(BH)_{\max}$ готовых изделий. Коэрцитивная сила по индукции B_H при этом ниже, чем в случае низкотемпературной ферритизации.

Проведенные исследования влияния химического состава на свойства бариевых ферритовых магнитов показали, что оптимальное сочетание их магнитных свойств характерно для составов, отличающихся от стехиометрического $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ повышенным содержанием окиси BaO . При этом состав феррита выражается химической формулой $BaO \cdot (5,5 \div 5,75)Fe_2O_3$. Как следует из приведенной на рис. 140 диаграммы состояния системы $BaO-Fe_2O_3$, данные составы лежат в краевой части области гомогенности. Путем сочетания оптимальных режимов ферритизации (температуры, продолжительности выдержки и скорости охлаждения) можно получить требуемые технические свойства готовых изделий. Ферритизация бариевого феррита может производиться в камерных, туннельных или вращающихся печах.

Полученный в результате ферритизации нестехиометрический феррит бария в виде брикетов или гранул подвергается дроблению, грубому измельчению, сухому помолу в вибромельнице, а затем сверхтонкому мокрому помолу.

Как правило, последняя операция производится в вертикальных шаровых мельницах типа аттритор. Продолжительность мокрого помола в аттриторе должна обеспечивать получение порошка со средним размером частиц порядка $0,3\text{—}0,5$ мкм. Необходимость весьма тонкого измельчения порошка является одной из особенностей, отличающей технологию получения магнитотвердых ферритов от ферритов других групп.

В последнее время в связи со значительным увеличением объемов производства анизотропных бариевых магнитов за рубежом наметилась тенденция к замене аттриторов обычными шаровыми мельницами мокрого помола с загрузкой по сухому порошку $1000\text{—}1500$ кг (загрузка аттриторов по сухому порошку составляет $100\text{—}140$ кг). Кроме увеличения производительности, использование нескольких барабанных шаровых мельниц с последовательно уменьшающимся размером шаров позволяет исключить из технологического процесса операцию сухого вибромомла, а также значительно уменьшить количество перегрузок материала

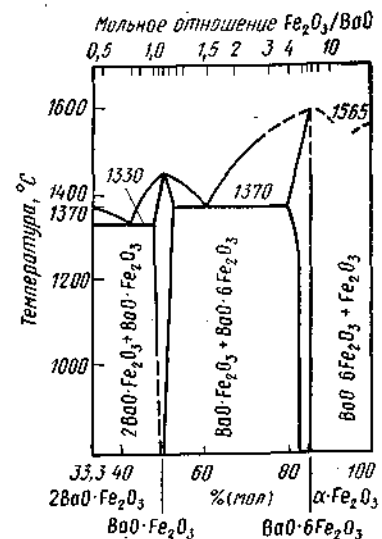


Рис. 140. Диаграмма состояния системы $BaO-Fe_2O_3$

на различных стадиях помола и уменьшить запыленность помольных помещений (см. рис. 139).

Полученная из атриторов или шаровых мельниц водная суспензия порошка феррита бария отстаивается в естественных условиях в течение трех—пяти суток и поступает на прессовку. Влажность суспензии при прессовке не должна превышать 30—35%. Для ускорения процесса отстоя суспензии порошка феррита бария применяется намагничивание ее в постоянном поле ($H \approx 5000 \div 7000$ Э). При этом ферритмагнитные частицы суспензии коагулируют, притягиваясь друг к другу, и процесс отстоя ускоряется в три-четыре раза.

По способу прессования различают два типа ферритовых магнитов: изотропные и анизотропные. Изотропные магниты требуемой формы изготавливают обычно путем двустороннего прессования. В большинстве случаев для изготовления изотропных магнитов не требуется сверхтонкого измельчения, и помол продуктов ферритизации ограничивается сухим виброизмельчением или мокрым измельчением в шаровой мельнице до получения порошка с размером частиц 1—2,5 мкм и последующей сушкой. Анизотропные постоянные барьерные ферритовые магниты прессуют из 30—35%-ной водной суспензии в присутствии магнитного поля, прикладываемого вдоль направления прессования или перпендикулярно ему. Такой способ формования в присутствии магнитного поля представляет собой одну из особенностей технологии изготовления барьерных ферритовых магнитов. Процесс прессования анизотропных изделий состоит из следующих стадий: 1) впрыскивания суспензии ферритового порошка в прессформу специальной конструкции; 2) включения магнитного поля и ориентации частиц порошка путем их механического поворота осями легкого намагничивания вдоль направления приложенного поля; 3) приложения давления при включенном магнитном поле и при постоянном удалении освобождающейся влаги с помощью вакуум-насоса через наконечники пуансонов с фильтрующими элементами; 4) выключения магнитного поля при достижении требуемой величины давления и распрессовка детали.

Величина намагничивающего поля в конце цикла прессования составляет $H \approx 6000 \div 10000$ Э. Удельное давление прессования $B_{уд} \approx 250 \div 350$ кгс/см². Продолжительность воздействия магнитного поля и время набора давления колеблется в зависимости от типоразмера детали и удельной поверхности порошка феррита от 10 до 100 с. Остаточная влажность отпрессованных деталей составляет ~10%. В результате прессования формируются компактные заготовки магнитов, в которых частицы порошка ориентированы осями легкого намагничивания вдоль намагничивающего поля. Степень преимущественной ориентации (текстуры) в сырых заготовках составляет 60—70%.

Полученные прессовки для удаления остаточной влаги сушат на шамотных плитках в естественных условиях. Спекание произ-

водится в интервале температур 1150—1250°С, продолжительность спекания составляет 2—3 ч. В процессе спекания происходит не только уплотнение изделий (уменьшение пористости), но и усиливается степень текстуровки вследствие преимущественного роста ориентированных при прессовке зерен за счет неориентированных. При этом скорость роста зерен в базисной плоскости выше скорости роста вдоль гексагональной оси c . В процессе спекания степень текстурованности анизотропных ферритовых магнитов увеличивается до 90—95%. Анизотропия скорости роста зерен феррита бария обуславливает их пластинчатую форму, при этом короткий размер совпадает с гексагональной осью c (или с направлением легкого намагничивания).

Величина зерен определяет механизм их перемагничивания. Если она превышает 5 мкм, то зерна состоят из множества доменов и перемагничивание осуществляется путем смещения доменных границ. Такой способ перемагничивания обуславливает низкие значения остаточной индукции, максимальной магнитной энергии и коэрцитивной силы. Последняя составляет ~300—500 Э. Зерна толщиной порядка 1—3 мкм обладают, по-видимому, переходной доменной структурой и перемагничиваются главным образом путем зарождения и роста зародышей обратной намагниченности. Улучшение магнитных параметров в этом случае связано с затруднением процесса образования зародышей обратной намагниченности и замедлением собственно процесса роста за счет смещения доменных границ упомянутых зародышей. Наиболее эффективная задержка таких границ происходит на различных дефектах микроструктуры (немагнитные включения, поры и т. д.), размеры которых соизмеримы с толщиной границы. Такой механизм перемагничивания определяет значения $B_H \approx 2500 \div 3000$ Э, $(BH)_{\max} \approx (3,0 \div 3,5) \cdot 10^6$ Гс·Э и $B_r = 3800 \div 4000$ Гс.

Критический размер однодоменности зерен гексаферрита бария составляет $d_{кр} = 1,3$ мкм. Перемагничивание в этом случае должно происходить путем вращения вектора намагниченности \vec{I}_s скачками при приложении внешнего размагничивающего поля, близкого по величине к полю анизотропии (для феррита бария поле анизотропии составляет ~17 000 Э).

На практике попытки изготовить компактные изделия с такими значениями H_c реализованы не были. Это связано с увеличением магнитного взаимодействия при сближении зерен (например, при прессовании и спекании) и нарушением их однодоменности. В этом случае доменные границы могут не прерываться на границах зерен, а один домен включает в себя несколько зерен. Наличие доменных границ в анизотропных барьерных магнитах, состоящих из мелких (< 1 мкм) зерен, обуславливает невозможность получения коэрцитивной силы, близкой по величине к полю анизотропии. Если ввести добавки, обеспечивающие маг-

нитную изоляцию частиц феррита путем образования достаточно толстых немагнитных прослоек, то коэрцитивная сила заметно увеличивается, но при этом происходит резкое уменьшение остаточной индукции и максимальной магнитной энергии. Так, введение 15% Al_2O_3 обеспечивает увеличение коэрцитивной силы анизотропных магнитов до 1100 Э и уменьшение остаточной индукции до 900 Гс, а максимальной магнитной энергии до $\sim 1 \times 10^6$ Гс·Э.

В настоящее время для увеличения коэрцитивной силы до 2500—3000 Э при сохранении $B_r = 3600 \div 4000$ Гс в феррит бария принято вводить каолин $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в количестве 1—1,2% (по массе). Существуют два способа введения каолина: в один прием при смешении исходных компонентов или около 0,7% (по массе) при смешении и 0,3—0,5% (по массе) при сухом вибропомоле (либо при мокром помоле). Эффект влияния каолина на величину магнитных параметров в обоих случаях одинаков и применение того или иного способа определяется возможностями конкретного производства. Влияние каолина заключается в первую очередь в создании препятствий нежелательному росту зерен. Кроме того, ионы Al^{3+} частично входят в решетку гексаферрита, что приводит в обоих случаях к увеличению коэрцитивной силы. Наличие в составе каолина двуокиси кремния SiO_2 обеспечивает также спекание в присутствии жидкой фазы, так как окись железа и двуокись кремния образуют эвтектику, которая плавится при температуре 1100—1200°С.

В технологический процесс изготовления постоянных магнитов из феррита бария входят также операции шлифования и разбраковки по внешнему виду и магнитным свойствам. При этом контролируется остаточная индукция B_r , коэрцитивная сила H_c и максимальная магнитная энергия $(BH)_{\text{max}}$. Шлифовка плоскостей анизотропных изделий, перпендикулярных оси текстуры, обязательна. В настоящее время в связи с усовершенствованием и отработкой режимов изготовления изделий из гексаферрита бария качество их гарантируется соблюдением технологических режимов.

Лучшие серийно производимые постоянные анизотропные магниты из феррита бария имеют величину максимальной магнитной энергии до $(BH)_{\text{max}} = 4 \cdot 10^6$ Гс·Э при коэрцитивной силе $H_c = 1800 \div 2300$ Э. Часто в зависимости от назначения требуются магниты с более высокой $H_c = 2800 \div 3500$ Э и достаточно высокой $(BH)_{\text{max}}$. Наилучший эффект в этом случае получается при замене в составе феррита части ионов Fe^{3+} ионами Sr^{2+} . Однако при введении в феррит ионов Sr^{2+} наблюдается некоторое снижение индукции насыщения и точки Кюри. Главной особенностью Ва—Sr-ферритов является слабая зависимость их свойств от температуры и продолжительности обжига, а также возможность получения изделий с $(BH)_{\text{max}} = 2,2 \div 2,8 \cdot 10^6$ Гс·Э.

Другим способом получения керамических магнитов с высокими свойствами является легирование феррита бария окислами редко-

земельных элементов, вводимых вместо окиси бария в количестве 0,5—1% (по массе). При этом увеличение намагниченности насыщения, коэрцитивной силы и максимальной магнитной энергии составляет 20—30%.

Аналогичный технологический процесс применяется при получении стронциевых и свинцовых гексаферритов.

По своим магнитным характеристикам феррит стронция превосходит феррит бария, поскольку обладает более высокой константой анизотропии $K_1 = 3,3 \cdot 10^6$ Гс·Э. Это обуславливает при прочих равных условиях возможность получения магнитов с более высокой коэрцитивной силой и максимальной магнитной энергией. Последняя у лучших зарубежных стронциевых ферритовых магнитов достигает $5 \cdot 10^6$ Гс·Э. При этом оптимальное соотношение окислов стронция и железа составляет $\text{SrO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1/4,5 \div 4,7$. Высокими магнитными свойствами обладают стронциевые ферриты с малыми добавками окиси кальция, $(BH)_{\text{max}}$ последних также составляет $\sim 5 \cdot 10^6$ Гс·Э.

Замещение в феррите бария части ионов бария Ba^{2+} ионами стронция Sr^{2+} приводит к улучшению магнитных параметров бариевых магнитов. Это вызвано увеличением константы анизотропии материала при образовании твердого раствора гексаферрита стронция в бариевом гексаферрите. В странах, богатых углекислым стронцием, постоянные магниты из чистого гексаферрита стронция производятся в промышленном масштабе наряду с бариевыми магнитами.

В некоторых случаях для изготовления постоянных магнитов может применяться свинцовый гексаферрит, хотя свойства получаемых при этом изделий ниже. Оптимальные значения магнитных параметров получаются, если состав магнитов отвечает химической формуле $\text{PbO} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$, т. е. при значительном избытке окиси свинца против стехиометрии. Это обусловлено высокой летучестью окиси свинца при повышенных температурах (выше 900°С) и тем фактом, что стехиометрический феррит свинца метастабилен при комнатных температурах. Высокая летучесть и токсичность окиси свинца затрудняет возможность серийного изготовления постоянных магнитов из феррита свинца, и затраты на оборудование защитных приспособлений не окупаются относительно низкими свойствами таких магнитов.

Добавкой окиси кремния можно несколько улучшить свойства свинцовых гексаферритовых магнитов. При этом для изотропных лабораторных образцов максимальная магнитная энергия увеличивается от $0,3 \cdot 10^6$ до $1,2 \cdot 10^6$ Гс·Э.

Свинцовый гексаферрит иногда используется для улучшения свойств магнитов из бариевого или из барий-стронциевого гексаферрита. При этом готовый феррит свинца в виде порошка добавляется на операции помола к порошкам готового бариевого гексаферрита или твердого раствора бариевого и стронциевого гексаферрита в количествах 1—5% (по массе). Поскольку температура

плавления свинцового гексаферрита ниже температур спекания бариевых и барий-стронциевых гексаферритов, его введение обеспечивает жидкофазное спекание указанных материалов. При этом межзеренные прослойки представляют почти чистый свинцовый гексаферрит.

Кроме бариевых и свинцовых гексаферритов, для производства керамических постоянных магнитов используется и феррит кобальта, имеющий структуру шпинели. Возможность применения этого феррита для производства постоянных магнитов обусловлена его высокой константой анизотропии, получаемой при определенных условиях термической обработки. Величина константы анизотропии для Со-феррита может меняться в пределах $(2-4) \times 10^6$ эрг/см³.

В промышленности наряду со стехиометрическим кобальтовым ферритом используются материалы с избытком окиси железа, например, феррит состава $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$.

Технологический процесс изготовления магнитов на основе феррита кобальта характеризуется операцией термомагнитной обработки. Спеченные в обычных условиях магниты на основе ферритов кобальта имеют коэрцитивную силу $BH_c \approx 1000-1500$ Э при $B_r \approx 1100-1200$ Гс. Если в процессе спекания при высокой температуре поместить заготовки в магнитное поле, то материал становится «одноосным» из-за возникновения в нем наведенной магнитной анизотропии. В результате остаточная индукция увеличивается до $B_r = 2300-2500$ Гс, а коэрцитивная сила до $BH_c = 1800-2000$ Э.

В табл. 59 приведены свойства промышленных постоянных магнитов из ферритов бария, стронция и кобальта. Эти магнитно-

ТАБЛИЦА 59

Некоторые свойства промышленных магнитотвердых ферритов

| Марка феррита, состав | B_r , Гс | BH_c , Э | $1H_c$, Э | $(BH)_{\max}$, Гс·Э·10 ⁻³ | d , г/см ³ | ρ , Ом·см |
|--|---------------|---------------|---------------|--|----------------------------|-------------------|
| 0,7БИ; BaO·5,6Fe ₂ O ₃ | 1800— 2100 | 1400— 1600 | 1500— 3500 | 0,7— 0,8 | 4,5— 5,0 | 10 ⁸ |
| 1БИ; BaO·5,6Fe ₂ O ₃ | 1900— 2200 | 1600— 1800 | 2200— 4000 | 0,8— 1,1 | 4,5— 5,0 | 10 ⁸ |
| 2БА; BaO·5,6Fe ₂ O ₃ | 3000— 3500 | 2300— 2500 | 2500— 3800 | 2,0— 2,9 | 4,5— 5,0 | 10 ⁸ |
| 3БА; BaO·5,6Fe ₂ O ₃ | 3500— 4000 | 1600— 2300 | 1600— 2300 | 3,0— 3,5 | 4,5— 5,0 | 10 ⁸ |
| 2,6СА; SrO·5Fe ₂ O ₃ | 3400— 3700 | 3000— 3500 | 4000— 4400 | 2,6— 3,0 | 4,8— 5,1 | 10 ⁸ |
| 1,5ФК; CoFe ₂ O ₄ | 2400— 2700 | 1600— 1900 | ≥1800 | 1,4— 1,7 | 3,3— 3,5 | 10 ⁴ |

твердые ферриты с гексагональной структурой и со структурой шпинели по сравнению с металлическими материалами обладают более высокой коэрцитивной силой, низким удельным весом, высоким удельным сопротивлением. Кроме того, стоимость их ниже. Эти преимущества, несмотря на относительно низкие значения магнитной энергии, определяют все возрастающий спрос на керамические магниты в таких областях, как радиоэлектроника, электротехника, приборостроение, станкостроение, автомобилестроение, производство товаров бытового назначения и др.

В качестве недостатка этих материалов следует отметить относительно резкую зависимость их характеристик от температуры и недостаточную механическую прочность.

14. МАГНИТОСТРИКЦИОННЫЕ ФЕРРИТЫ

Магнитострикционные ферритовые материалы обладают шпинельной структурой; необходимость их выделения в отдельную группу обусловлена специфическими условиями работы этих материалов. Изготовленные из них сердечники используются для преобразования электромагнитных колебаний в механические и наоборот, и в конечном итоге основным материаловедческим параметром, определяющим их работоспособность, является магнитострикция (явление изменения формы и размеров ферромагнитного тела при наложении на него внешнего магнитного поля). В зависимости от величины магнитострикции λ все ферромагнитные материалы обладают определенной способностью преобразовывать магнитную энергию в упругую. Оценка этой способности в технике производится с помощью коэффициента магнитомеханической связи $K_{св}$, квадрат которого равен отношению части энергии, превращенной в упругую, ко всей накопленной магнитной энергии:

$$K_{св}^2 = W_{упр}/W_{магн}$$

Коэффициент магнитомеханической связи $K_{св}$ не является характеристикой собственно материала, поскольку изделие из феррита является одним из элементов магнитострикционного преобразователя, куда входит также катушка возбуждения, а в некоторых случаях и намагничивающая система. Поэтому в общем случае коэффициент $K_{св}$ характеризует способность преобразователя с магнитострикционным ферритом преобразовывать магнитную энергию в упругую и наоборот. Оптимальные значения коэффициента магнитомеханической связи для феррита обычно соответствуют случаю высокой магнитострикции насыщения λ_s и большой начальной магнитной проницаемости μ_n .

Магнитострикционные ферритовые преобразователи, кроме $K_{св}$, характеризуются рядом параметров, определяющих их работоспособность: магнитомеханической добротностью Q , температурным коэффициентом резонансной частоты f_p ТЧК и

скоростью распределения упругих колебаний V (рис. 141). Из указанных параметров только коэффициент магнитомеханической связи $K_{св}$, V и ТКЧ более или менее явно зависят от химического состава феррита. Поэтому при разработке новых марок ферритов технологи руководствуются требованиями получения максимально возможного $K_{св}$ при минимальном изменении резонансной частоты в заданном интервале температур. Установлено, что высокий $K_{св}$ получается в том случае, если феррит обладает минимумом суммы

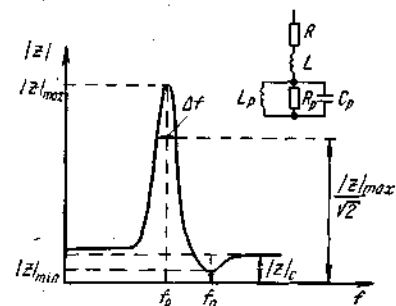


Рис. 141. Эквивалентная схема замещения магнитострикционного преобразователя. Зависимость модуля комплексного сопротивления преобразователя от частоты и параметры преобразователя;

f_p , f_0 — резонансная частота при температурах T' и T'' ($T'' > T'$); l — длина ферритового сердечника; $K_{св} = \sqrt{2} \frac{(f_0 - f_p)}{f_p}$; $Q = R_p / 4\pi L(f_0 - f_p)$; $TKЧ = (f_p' - f_p'') / f_p' (T' - T'')$; $V = 2lf_p$

дающий при данной температуре нулевой K_1 . Это соответствует случаю введения в феррит никеля $\sim 1,25\%$ (мол.) CoO . При испытании серийных марок магнитострикционных $Ni-Co$ -ферритов коэффициент магнитомеханической связи достигает 20%, что близко к свойствам специальных магнитострикционных сплавов.

Поскольку температурная зависимость K_1 для ферритов никеля и кобальта различна, то изменение рабочей температуры сердечника на основе их твердого раствора приводит к нарушению компенсации отрицательной $K_1^{NiFe_2O_4}$ и положительной $K_1^{CoFe_2O_4}$.

Этот факт, а также характер изменения $K_1^{NiFe_2O_4}$ и $K_1^{CoFe_2O_4}$ определяет температурную стабильность как $K_{св}$, так и резонансной частоты, т. е. для обеспечения надежной работоспособности ферритового магнитострикционного сердечника при различных конкретных температурах необходимо выбирать строго определенный состав феррита. Однако в промышленности для уменьшения номенклатуры применяемых ферритов и для получения термостабильных магнитострикционных ферритов с заданными

параметрами и в первую очередь с высоким $K_{св}$ используют в основном систему $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ (где $x = 0,025$).

Технология изготовления магнитострикционных ферритов практически не отличается от процесса получения магнитномягких ферритов и включает: ферритизацию тщательно приготовленной смеси NiO , CoO и Fe_2O_3 (возможны малые добавки других окислов) при температурах $1100-1300^\circ C$ на воздухе, помол феррита сложного состава до получения порошка со средним размером частиц $0,5-2$ мкм, одноосное прессование при удельном давлении $P_{уд} = 1,5-3$ тс/см² изделий требуемой конфигурации (как правило, стержней и трубок) и спекание их на воздухе при температурах $1200-1250^\circ C$. Необходимость тщательного смешения и относительно высоких температур ферритизации вызвана стремлением получить однородный по химическому составу феррит. Последнее обеспечивает однородность упругих (модуль Юнга) и магнитных свойств. Изготовление тонкодисперсного порошка с однородными гранулометрическими характеристиками в сочетании с относительно высоким удельным давлением прессования и высокими температурами спекания в свою очередь способствует получению высокоплотных изделий с близкими по размерам зернами. Все это увеличивает величину магнитомеханических характеристик и их температурную стабильность.

В то же время следует отметить, что магнитострикционные ферриты критичны к режиму охлаждения после спекания. С точки зрения уменьшения энергии внутренних напряжений целесообразно применять очень медленное охлаждение сердечников от температуры спекания. С другой стороны, в случае $Ni-Co$ -ферритов с небольшим избытком Fe_2O_3 против стехиометрии наибольшим $K_{св}$ (30—36%) обладают образцы, закаленные с температуры спекания на воздухе. Однако при этом резко уменьшается механическая прочность, что в свою очередь предопределяет ограничение по мощности ферритового магнитострикционного преобразователя.

Следует подчеркнуть, что металлокерамическая технология изготовления магнитострикционных ферритовых сердечников не позволяет получить изделия с пористостью ниже 5—8%. В то же время в ряде случаев требуются сердечники с меньшей пористостью, которые можно получить путем гидростатической подпрессовки отформованных обычным способом изделий или методом горячего прессования. При гидростатическом прессовании были получены образцы, которые обладали $K_{св} \approx 52\%$ в режиме продольных колебаний и $K_{св} \approx 64\%$ в режиме крутильных колебаний. Средний уровень значений коэффициента магнитомеханической связи промышленных ферритов составляет $K_{св} \approx 15-20\%$ в режиме продольных колебаний и $K_{св} \approx 10-12\%$ в режиме крутильных колебаний. Несмотря на достигнутый эффект, применение методов горячего и гидростатического прессования в массовом производстве магнитострикционных сердечников еще

не получило достаточного развития. Поэтому были предприняты попытки получения высокоплотных изделий из магнитоотрицательных ферритов путем введения различных легкоплавких добавок. Так, введение в состав Ni- или Ni—Co-ферритов малых добавок окиси меди способствует увеличению коэффициента магнитомеханической связи при одновременном снижении температуры спекания до 1100—1150° С по сравнению с 1200—1250° С, характерной для материала без добавок. После спекания при 1150° С были получены изделия с $\gamma > 5$ г/см³. Введение окиси меди в количестве 0,15% (мол.) в Ni—Co-ферриты промышленного состава способствует увеличению $K_{св}$ до 11—15% по сравнению с 8—10% у нелегированного медью феррита. Аналогичные результаты достигаются при введении в феррит окисла ванадия V₂O₅ вместо окиси железа. Оптимальное количество V₂O₅ не превышает 0,5% (мол.). При этом наблюдается и заметное повышение температурной стабильности магнитомеханических параметров в интервале температур от +260 до —60° С.

В общем случае температурная стабильность магнитомеханических параметров определяется многими факторами. В настоящее время доказанным считается влияние на нее температурных коэффициентов константы магнитной кристаллической анизотропии, намагниченности насыщения, проницаемости и магнитоотрицательности насыщения.

Степень влияния того или иного фактора различна для разных составов ферритов. Поэтому при разработке новых материалов необходимо стремиться к получению феррита такого состава, который обеспечивает одновременно высокие абсолютные значения магнитомеханических параметров при низком относительном изменении их в заданном температурном интервале.

Магнитоотрицательные ферриты широко используются как сердечники преобразователей для возбуждения или приема механических колебаний в различных ультразвуковых станках, эхолотах, дефектоскопах и др., а также в качестве сердечников преобразователей, использующих эффект изменения магнитных параметров, вызванного механическими колебаниями. Последние преобразователи применяются в магнитоотрицательных фильтрах (другое название — электромеханические фильтры), стабилизаторах частоты, линиях задержки. Конструкция преобразователя в обоих случаях принципиально одинакова: магнитоотрицательный сердечник, катушка возбуждения и намагничивающее устройство (в некоторых случаях последнее отсутствует). В преобразователях первого типа к намагниченному до насыщения магнитоотрицательному ферритовому сердечнику с помощью катушки возбуждения прикладывается переменное синусоидальное магнитное поле заданной амплитуды и частоты. В результате сердечник, периодически изменяя свои размеры, передает вибрацию на какое-нибудь устройство или излучает ультразвуковые колебания в пространство. Амплитуда колебаний сердечника будет

максимальна в том случае, если частота переменного поля совпадает с собственной частотой колебаний сердечника. Преобразователи второго типа, работающие в режиме продольных колебаний, конструируются по такой же схеме.

В свою очередь в преобразователях второго типа, работающих на крутильных колебаниях, необходимо создать два взаимноперпендикулярных поля: переменное, несущее информацию, и поле смещения. В современных преобразователях это достигается без участия намагничивающей системы. При термомагнитной обработке ферритов на основе твердого раствора NiFe₂O₄ и CoFe₂O₄ в них возникает одноосная наведенная магнитная анизотропия ($K_u \approx 10^6$ эрг/см³). В результате ТМО петля гистерезиса такого сердечника становится прямоугольной с $K_{ппг} \approx 0,88 \div 0,96$, а сам сердечник находится в состоянии остаточной намагниченности. На практике поле при ТМО создается током, протекающим по проводнику, на который наизаны трубчатые ферритовые сердечники. После такой обработки сердечники приобретают магнитную текстуру, ось которой расположена по концентрическим окружностям, т. е. намагниченность такого сердечника в каждой точке боковой цилиндрической поверхности перпендикулярна радиусу. При наложении с помощью катушки возбуждения осевого переменного поля в сердечнике возникают крутильные колебания. Если частота переменного поля возбуждения совпадает с частотой собственных механических колебаний сердечника данной формы и размеров, то наступает явление резонанса, которое и используется при конструировании электромеханических фильтров, стабилизаторов частоты и т. д.

Эффект ТМО наблюдается не только на ферритах, содержащих ионы кобальта Co²⁺, но и на ферритах с небольшим избытком двухвалентных ионов железа Fe²⁺. Однако в последнем случае константа наведенной магнитной анизотропии (НМА) на порядок ниже ($K_u \approx 10^5$ эрг/см³).

Создание НМА в общем случае обусловлено направленными диффузионными процессами, происходящими при температурах выше точки Кюри (для магнитоотрицательных ферритов $T_c = 500 \div 600^\circ$ С). В случае кобальтсодержащих ферритов такими диффундирующими ионами являются ионы кобальта Co²⁺, мигрирующие по тетраэдрическим узлам в направлении приложенного поля. В результате ТМО при небольшом содержании ионов Co²⁺ наблюдается их направленное упорядочение в решетке шпинели. При этом октаэдрические ионы Co²⁺ характеризуются уже не кубической, а тригональной симметрией с осью симметрии вдоль одного из направлений $\langle 111 \rangle$. Последнее обеспечивает преимущественную ориентацию магнитных моментов ионов в направлении вектора суммарной намагниченности, т. е. наведенную одноосную магнитную анизотропию, энергия которой при малом содержании ионов Co²⁺ пропорциональна их концентрации.

ТАБЛИЦА 60

Основные характеристики магнитострикционных ферритов

| Марка феррита | Коэффициент магнитомеханической связи | Механическая добротность | ТКЧ. 10 ⁴ | Интервал температур для определения ТКЧ, °С | Скорость распространения упругой волны, км/с |
|---------------|---------------------------------------|--------------------------|----------------------|---|--|
| 12СП * | 12 | 2800 | 12 | -10+50 | 5,40—5,75 |
| 15СП | 15 | 2500 | 10 | +20+60 | 5,40—5,75 |
| 10СК ** | 10 | 2000 | 10 | -10+50 | 3,20—3,50 |
| 12СК | 12 | 2000 | 12 | +10+70 | 3,10—3,50 |

* СП — сердечники для продольных колебаний.

** СК — сердечники для крутильных колебаний.

Для ферритов, содержащих небольшой избыток ионов железа, в результате направленных диффузионных процессов происходит анизотропное упорядочение пар Fe^{2+} — Fe^{2+} , энергия взаимодействия которых и приводит к появлению одноосной анизотропии.

Анизотропное упорядочение как одиночных ионов Co^{2+} , так и пар Fe^{2+} — Fe^{2+} , возникающее при высоких температурах, фиксируется при охлаждении до комнатной температуры в магнитном поле. При одновременном присутствии в феррите ионов Co^{2+} и Fe^{2+} в процессе термоманитной обработки наведенная магнитная анизотропия обуславливается обоими механизмами. Результирующая величина K_H в этом случае по порядку величины не отличается от K_H для Ni—Co-ферритов, не содержащих избыточного железа.

Таким образом, наиболее характерной особенностью технологии производства магнитострикционных ферритовых сердечников крутильных колебаний является операция термоманитной обработки. В остальном технологический процесс изготовления ферритовых сердечников не отличается от изложенного выше.

Производимые в настоящее время серийно магнитострикционные ферритовые сердечники обладают характеристиками, соответствующими свойствам специальных магнитострикционных сплавов (табл. 60).

Замена магнитострикционных сплавов ферритами весьма перспективна как с точки зрения расширения рабочих частот до нескольких мегагерц без заметного снижения добротности преобразователей (из-за высокого удельного сопротивления ферритов $\rho \approx 10^4$ — 10^6 Ом·см), так и с целью экономии дорогостоящих и дефицитных материалов, каковыми являются кобальт и никель.

15. МОНОКРИСТАЛЛЫ ФЕРРИТОВ

Свойства и применение монокристаллических ферритовых материалов

Развитие вычислительной техники на основе управляемых цилиндрических магнитных доменов, ферритовых СВЧ элементов специального назначения, материалов для виброголовок и магнитооптических устройств потребовало разработки технологии получения монокристаллов ферритов различного назначения. При этом наряду с традиционными методами выращивания монокристаллов применялись некоторые специфические для ферритов способы получения монокристаллических образований с различной структурой, формой и заданными физико-механическими свойствами.

Широкое распространение нашел метод выращивания монокристаллов из раствора в расплаве.

Сущность этого метода состоит в процессе выделения кристаллов ниже температуры плавления ферритов из расплава составляющих этот феррит исходных окислов в легкоплавких флюсах. При медленном охлаждении упомянутого расплава избыточное по сравнению с равновесным количество ферритовой фазы выделяется в виде монокристаллов различной величины.

Процесс производства монокристаллов ферритов из расплава включает несколько операций, главными из которых являются получение гомогенного расплава заданного состава, его медленное охлаждение и извлечение монокристаллов. Поскольку все основные параметры кристаллизации взаимосвязаны, для каждой из операций необходима разработка оптимальных режимов, включающая выбор технологического оборудования.

Основное требование к шихтовым материалам при получении монокристаллов ферритов — высокая степень чистоты исходных веществ. Как правило, составляющие шихты должны по чистоте соответствовать квалификации х. ч. или ч. д. а.

В качестве флюса обычно используют сочетания окислов или легко разлагающихся солей свинца, висмута, бора или бария, такие как PbO , PbF_2 , B_2O_3 , Bi_2O_3 и BaCO_3 .

Технологический процесс получения монокристаллов ферритов путем выращивания из расплава последовательно включает следующие операции: дозировка сырых материалов, перемешивание и помол шихты, наплавление и прокаливание шихты, образование монокристаллов, отмывка и сушка монокристаллов и их отбраковка.

Шихту перемешивают и измельчают в вибромельнице сухим способом; измельчение проводят в течение 30 мин при весовом соотношении материал: шары = 1 : 10.

После просева большую часть порошковой смеси засыпают в платиновый тигель, который неплотно закрывают крышкой и помещают для наплавления в силитовую печь.

При получении монокристаллов феррошпинелей температура нагрева составляет 850°C ; при этой температуре тигель выдерживают в течение 1 ч и охлаждают с печью. Для феррогранатов наплавление производится при $1100\text{--}1200^{\circ}\text{C}$. Затем в тигель с наплавленными материалами загружают оставшуюся часть шихты и прокаливают при 600°C в течение 2 ч.

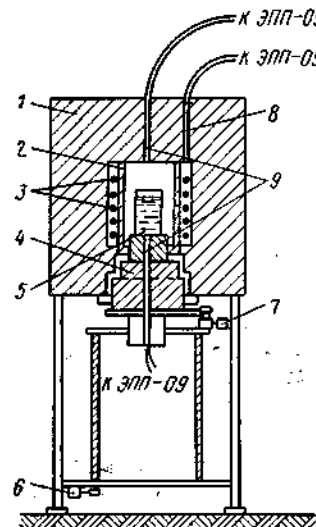


Рис. 142. Схема установки для выращивания кристаллов из раствора в расплаве:

1 — силитовая печь; 2 — цилиндрический карборундовый экран; 3 — силитовые стержни; 4 — под печь; 5 — тигель с расплавом; 6 — механизм вертикального перемещения тигля; 7 — механизм реверсивного вращения; 8 — термопародатчик; 9 — контрольные термопары.

Схема установки для выращивания кристаллов из раствора в расплаве представлена на рис. 142.

Во время выдержки в вертикальной камерной силитовой печи тигель с расплавом периодически вращается со скоростью 25—30 об/мин.

Для создания более равномерного температурного поля нагревательные силитовые стержни в пространстве печи разделены теплопроводящим экраном. Температурный режим регулируется с помощью автоматического программного регулятора. Перепад регулируется положением тигля в печи. Описанная установка может быть также выполнена в кислородной печи. Как следует из рис. 142, установка оборудована механизмом для вертикального перемещения тигля.

Рост монокристаллов осуществляется в этом же плотно закрытом платиновой крышкой тигле. Место соединения крышки с тиглем замазывают огнеупорной замазкой, состоящей из окиси алюминия, огнеупорной глины и шамотного порошка. Температурный режим получения монокристаллов феррошпинелей в зависимости от состава состоит в нагреве до $1100\text{--}1150^{\circ}\text{C}$, 15—20-ч выдержке при этой температуре и медленном охлаждении со скоростью $0,5\text{--}1^{\circ}\text{C}$ в час до 650°C . Исключение составляет никелевый феррит, при получении монокристаллов которого температура выдержки составляет 1320°C . В случае феррита меди предусматривается закалка с температуры 750°C .

Режим получения монокристаллов феррогранатов отличается несколько более высокой температурой и продолжительностью выдержки (1300°C , 20 ч). Охлаждение расплава, как правило, производится в две ступени: до 1250°C со скоростью 5°C в час и до 1000°C со скоростью $0,5\text{--}1^{\circ}\text{C}$ в час, после чего тигель охлаждается с выключенной печью.

После охлаждения тигель извлекают из печи и монокристаллы отмывают путем длительного кипячения в 20%-ном водном растворе азотной кислоты. В последнее время применяют способ слива расплава в вакууме.

Монокристаллы разбирают по внешнему виду. Кристаллы феррогранатов отделяют от кристаллов магнетоплюмбита, а кристаллы феррошпинели октаэдрической формы от осколков и пыли. Схема форм монокристаллов ферритов с различной структурой показана на рис. 143.

При выращивании кристаллов феррогранатов шихта в среднем содержит 10% (мол.) окислов иттрия и редкоземельных элементов,

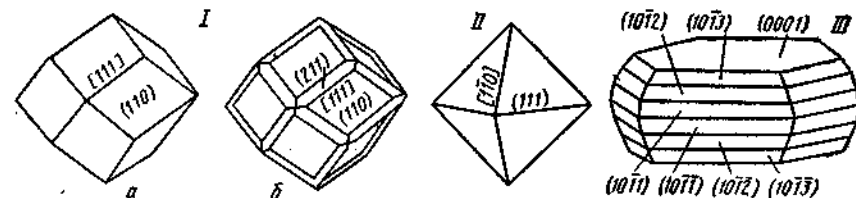


Рис. 143. Форма монокристаллов ферритов с различной структурой: I — монокристалл феррограната (а — ромбодекаэдр; б — комбинация ромбодекаэдра и тетрагонтриоктаэдра); II — монокристалл феррошпинели (октаэдр); III — монокристалл магнетоплюмбита.

20% (мол.) Fe_2O_3 , Ga_2O_3 и Al_2O_3 ; 36% (мол.) PbO ; 28% (мол.) PbF_2 и 6% (мол.) V_2O_5 . В некоторых случаях в состав шихты вводят минерализаторы в виде CaO или других окислов.

Описанным методом в тиглях емкостью 3 л могут быть получены монокристаллы иттриевых и безиттриевых феррогранатов массой 150 г и более. При этом выход феррограната в расчете на окись иттрия составляет около 50%.

К недостаткам метода выращивания из раствора в расплаве следует отнести загрязнение кристаллов от флюса, необходимость применения платиновых тиглей и очень строгого контроля температурного режима охлаждения расплава.

В кристаллы безиттриевых гранатов $\text{Bi}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{Fe}_{5-x}\text{V}_x\text{O}_{12}$ массой 15—20 г частично входят составляющие флюса. При этом могут быть получены монокристаллы составов, в которых x изменяется от 1 до 1,4. Режимы получения кристаллов ортоферритов в ряду $\text{LuFeO}_3\text{--LaFeO}_3$ близки к аналогичным процессам для феррогранатов. При этом область кристаллизации в зависимости от состава лежит в интервале температур $1300\text{--}850^{\circ}\text{C}$.

Составы шихты для выращивания монокристаллов некоторых феррошпинелей, по данным Ю. М. Яковлева, приведены в табл. 61, а составы шихты для выращивания кристаллов некоторых гексаферритов — в табл. 62.

Крупные одиночные бездефектные кристаллы можно изготовлять методом выращивания на ориентированных затравках, полученных методом спонтанного выращивания. При этом вращающаяся со скоростью около 130 об/мин затравка опускается

ТАБЛИЦА 61

Составы шихты для выращивания кристаллов феррошпинелей

| Феррошпинели | Li ₂ CO ₃ | NiO | MgO | Fe ₂ O ₃ | PbO | B ₂ O ₃ | Интервал кристаллизации, °C |
|--|---------------------------------|------|------|--------------------------------|-----|-------------------------------|-----------------------------|
| | % (мол.) | | | | | | |
| Li _{0,5} Fe _{2,5} O ₄ | 11,0 | — | — | 16,5 | 48 | 24,5 | 1050—700 |
| NiFe ₂ O ₄ | — | 12,5 | — | 12,5 | 69 | 6 | 1250—900 |
| MgFe ₂ O ₄ | — | — | 12,0 | 12,0 | 70 | 6 | 1250—900 |

нижней частью в раствор, который в процессе роста охлаждается со скоростью 0,1—0,8° C/ч.

Известен также способ выращивания монокристаллов ферритов из гидротермальных растворов солей, кислот или щелочей в автоклавах при температурах 400—700° C и давлении до 2000 ат.

Для получения крупных монокристаллов плавлением шихты или спеченных брикетов применяют методы Вернейля, Бриджмена и Чохральского.

Схема установки Вернейля системы С. К. Попова представлена на рис. 144.

Полученный керамическим способом ферритовый порошок небольшими порциями поступает в пламя кислородно-водородной смеси. Образующийся при этом расплав непрерывно пополняет жидкую фазу на поверхности растущего кристалла. Поверхность жидкой фазы на кристалле, медленно опускающемся вместе с кристаллоносителем, остается на постоянном уровне и проходит через температурный фокус пламени. Как правило, начальная стадия процесса производится с помощью монокристаллических затравок.

Имеются видоизмененные методы Вернейля, при которых для управления атмосферой кристаллизации используется плазменный нагрев или отражательные печи. Таким образом могут быть получены монокристаллы ряда феррошпинелей, феррогранатов и гексаферритов.

Преимуществом метода Вернейля является отсутствие загрязняющих кристалл флюсов и необходимости использования плати-

ТАБЛИЦА 62

Составы шихты для выращивания кристаллов гексаферритов

| Гексаферриты | BaO | ZnO | Fe ₂ O ₃ | B ₂ O ₃ | Интервал кристаллизации, °C |
|--|--------------|------|--------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| | % (по массе) | | | | |
| BaFe ₁₂ O ₁₉ | 51,7 | — | 34,5 | 13,8 | 1250—1000 |
| Ba ₂ Zn ₃ Fe ₁₂ O ₂₂ | 51,5 | 5,75 | 33,5 | 9,25 | 1300—1000 |

новых тиглей. Из-за высокой температуры процесса в кристаллах возникают большие внутренние напряжения, а в результате испарения и восстановления отдельных составляющих могут происходить нарушения стехиометрического состава.

Известен также другой способ получения монокристаллов без применения тиглей — зонная плавка, при которой вдоль поликристаллического стержня распространяется зона расплава, создаваемая различными источниками нагрева. Для иттриевых гранатов и ортоферритов с помощью этого процесса при регулируемом давлении кислорода около 50 ат получены кристаллы диаметром 6—8 и длиной 60—80 мм. Для кристаллизации гексаферритов необходимо более высокое давление кислорода.

Для получения монокристаллов ряда феррошпинелей и феррогранатов применяют метод Чохральского. Особенность этого метода состоит в том, что растущий из расплава монокристалл удерживается на медленно поднимающейся закрепленной в держателе затравке силами поверхностного натяжения. Высокая однородность кристалла по составу обеспечивается перемешиванием расплава при вращении тигля и затравки. Этим методом можно получать кристаллы с малым количеством дефектов с заданной формой поперечного сечения.

При получении кристаллов феррограната используется установка с высоким давлением кислорода (до 100 ат). Использование тигля с гарниссажем из шихты позволяет существенно снизить содержание примесей. При изготовлении монокристаллов YFeO₃ применяется аргон-кислородная атмосфера. Для уменьшения внутренних напряжений ростовые установки оборудуются дополнительными печами для отжига кристаллов.

Метод Бриджмена состоит в кристаллизации расплавленного феррита в коническом тигле путем его перемещения с заданной скоростью через зоны нагрева в

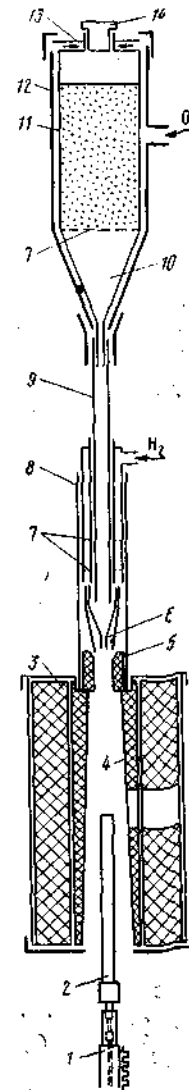


Рис. 144. Схема установки Вернейля:

1 — рейка суппорта; 2 — свеча (кристаллоноситель); 3 — печь; 4 — внутренняя футеровка; 5 — сопло; 6 — наконечник кислородной трубки; 7 — сетки; 8 — горелка; 9 — кислородная трубка; 10 — конус с направляющей трубкой; 11 — стакан с шихтой; 12 — бункер; 13 — мембрана; 14 — наковальня для ударного механизма

регулируемой по составу и давлению атмосфере. Этим методом получены монокристаллы феррошпинелей и ортоферритов, например, $Mn-Zn$ ферритов диаметром 20 и длиной до 40 мм и ортоферритов длиной до 50 мм.

Полученные тем или иным способом монокристаллы ферритов характеризуются рбстовыми дефектами, обусловленными неравновесным процессом роста. После обработки заготовок до заданной формы в изделиях из монокристаллов дополнительно возникают дефекты обработки.

Примеси и нарушения стехиометрического состава относятся к точечным дефектам, дислокации — к линейным, а напряжения, концентрационная неоднородность, включения — к объемным.

Поэтому при изготовлении монокристаллов предъявляются жесткие требования к содержанию примесей в исходном сырье, качеству тиглей, печи и чистоте флюсов. В частности, содержание в шихте P_2O_5 , Si и Co не должно превышать $10^{-5}\%$. В состав кристалла могут также частично входить примеси из флюса и из керамики печи.

Скопление примесей могут привести к образованию полосчатой структуры. В случае выращивания из раствора пблосы шириной до 15 мкм обогащены свинцом и фтором. Этот недостаток отсутствует у кристаллов, полученных методом бестигельной плавки. Наряду с применением очень чистых сырых материалов содержание примесей в монокристаллах ферритов может быть уменьшено при разработке оптимальных процессов роста.

В зависимости от рабочего диапазона и вида применения изменяются требования к рабочим характеристикам монокристаллов. Так, в диапазоне СВЧ существенное значение имеют величины ΔH — полная ширина линии ФМР, поскольку она определяет добротность ферритового резонатора $Q = H_p / \Delta H_n$, где H_p — резонансное значение магнитного поля, а ΔH_n — полная ширина резонансной линии.

Монокристаллы ферритов, которые, как правило, работают в области низких и высоких частот, используются для головок видеозаписи. Для этих материалов особое значение имеет величина магнитной проницаемости μ и магнитные потери $tg\delta_\mu$.

Монокристаллы феррогранатов и ортоферритов применяют в приборах вычислительной техники, использующих движение цилиндрических доменов.

Монокристаллы феррогранатов, которые служат в СВЧ устройствах сантиметрового и дециметрового диапазона, характеризуются намагниченностью насыщения 300—2000 Гс, относительно малыми полями анизотропии и узкой резонансной линией. Благодаря высокой прозрачности в ИК диапазоне и возможности реализации цилиндрических доменов эти материалы также применяют в оптических приборах и вычислительных устройствах. В зависимости от состава характеристики этих монокристаллов изменяются в широких пределах M_s от 2000 до 50 Гс и ΔH до долей эрсте-

да). Для управления величиной поля анизотропии монокристаллов основной состав иттриевых, иттрийзамещенных и железозамещенных феррогранатов легируют малыми количествами Co^{2+} и Ge^{4+} . В этой связи получили распространение различные иттрий-алюминиевые, иттрий-галлиевые, иттрий-индиевые, иттрий-скандиевые, иттрий-хромовые, а также безиттриевые висмут-кальций-ванадиевые, гадолиниевые, иттрий-гадолиниевые, иттрий-гадолиний-алюминиевые и европиевые феррогранаты и многокомпонентные редкоземельные феррогранаты.

В отличие от феррогранатов монокристаллы феррошпинелей обычно характеризуются относительно высокими значениями намагниченности насыщения и полей анизотропии. По ряду своих характеристик к кристаллам феррогранатов в известной степени приближается только литиевый феррит. Для целенаправленного изменения намагниченности феррошпинелей характеризующий элемент частично заменяется цинком, а железо — алюминием. Широко известны монокристаллы феррошпинелей на основе магниевого, никелевого, никель-цинкового, марганцевого и марганец-цинкового феррита.

Так как для некоторых ферритовых СВЧ приборов резонансного типа необходимы кристаллы с высокими полями анизотропии (до 18 кЭ), для которых резонанс лежит в районе 4 см, были получены монокристаллы гексаферритов типа M , Zn_2Y и др.

Методами, описанными выше, можно также получить монокристаллы ортоферритов $RFeO_3$ с намагниченностью насыщения 60—140 Гс и высокой энергией анизотропии. Эти материалы прозрачны в инфракрасном диапазоне, а при толщине пластин менее 100 мкм — в видимой области света. Они применяются в новейших голографических устройствах.

Измерение параметров монокристаллов ферритов и изготовление рабочих образцов

Отобранные после визуального осмотра монокристаллы подвергают ориентировке относительно кристаллографических осей и механической обработке для изготовления изделий требуемой формы.

Ориентировку осуществляют методом оптического гониометрирования, т. е. измерением углов между гранями с помощью отражательного гониометра.

Механическая обработка включает резку, обработку плоских, цилиндрических и сферических поверхностей. Резка кристаллов производится алмазными дисками диаметром от 50 до 100 мм и толщиной от 0,15 до 2 мм с внешней или внутренней режущей кромкой со скоростью 4—5 тыс. об/мин. Высокая точность резания обеспечивается гониометрическими столиками. Плоские поверхности обрабатывают на шлифовально-полировальных станках. При этом толщина обрабатываемых пластинок на подложках

достигает 15 мкм. Цилиндрические поверхности обрабатывают на настольных круглошлифовальных и бесцентровых станках. Отверстия в кристаллах получают ультразвуковым методом.

Обработка сфер осуществляется алмазными пастами в специальных установках в радиусной канавке между неподвижной металлической и вращающейся текстолитовой чашками. В зависимости от качества обработки поверхности средняя величина ширины кривой ФМР меняется от 6 до 0,4 Э.

Контроль качества образцов на плоскостность, параллельность и качество поверхности, перпендикулярность торцов цилиндра и образующей, диаметр сфер и чистоту определяют соответственно с помощью ультраоптиметра, интерферометра, оптического угломера и интерференционного микроскопа. Дефекты роста и механической обработки могут быть устранены при дальнейшей термической и химической обработке путем отжига и полировки в присутствии ортофосфорной кислоты в интервале температур 250—400° С.

Основные характеристики монокристаллов на СВЧ измеряют резонаторными или волноводными методами.

16. ФЕРРИТОВЫЕ ПЛЕНКИ

Получение поликристаллических ферритовых пленок

Одним из направлений миниатюризации устройств радиоэлектроники и электронной техники является использование пленочных магнитных элементов, изготавливаемых методами интегральной технологии. В настоящее время получили развитие методы получения поликристаллических и монокристаллических пленок толщиной 0,1—100 мкм и разработка узлов СВЧ и счетно-решающих устройств на их основе.

Для получения поликристаллических ферритовых пленок толщиной до 5 мкм применяют конденсацию в вакууме, окисление тонких металлических пленок и методы выращивания их на подложках. Более толстые пленки получают осаждением при разложении химических соединений и методами керамической технологии.

При конденсации в вакууме феррит необходимо при высокой температуре перевести в газообразное состояние. Это производится с помощью термического испарения в вакууме или путем катодного распыления. Поскольку химический состав и катионное распределение материала пленки существенным образом зависят от температуры и состава атмосферы, получение пленок, полностью соответствующих испаряемому ферриту, представляет весьма трудную задачу. Структура и размер зерна пленочного покрытия зависят от характеристик поверхности подложки, на которой происходит конденсация.

В этом процессе применяют локальный нагрев с помощью лазера, электронного луча или электрической дуги при наличии

кислорода в вакуумной камере и давлении 10^{-3} мм рт. ст. Скорость конденсации лежит в пределах 50—100 Å/мин, а состав пленки близок к составу испаряемого феррита. Изменяя температуру подложки, можно регулировать величину зерна ферритовой пленки. Из-за несовершенства структуры свойства пленки непосредственно после осаждения не удовлетворяют заданным требованиям, поэтому ее отжигают в интервале температур 700—1100° С.

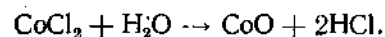
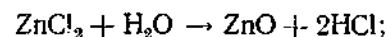
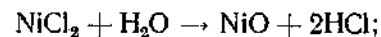
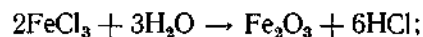
В последнее время получили развитие методы катодного и плазменного распыления ферритов. Для получения пленок железогadolиниевого граната был успешно применен метод высокочастотного распыления в газовом разряде. Метод плазменного напыления некоторых ферритов со структурой шпинели и граната был предложен при разработке У-циркуляторов.

Поликристаллические пленки феррошпинелей могут быть получены также окислением тонких металлических пленок. После нанесения путем термического испарения в вакууме эти пленки отжигают в окислительной атмосфере при температуре 700—1200° С, обеспечивающей ферритизацию образовавшихся окислов. Этим методом были изготовлены пленки на основе никелевого и марганцевого феррита толщиной менее 2 мкм с удовлетворительными магнитными характеристиками.

Ферритовые пленки толщиной от 1 до 50 мкм получают осаждением разлагающихся химических соединений в виде солей, гидроксидов или металлоорганических комплексов.

Например, для изготовления пленок ферритов со структурой граната и шпинели различного состава используют способ разложения смеси азотнокислых солей, растворенных в водном растворе этилового и метилового спирта. Ферритовая пленка образуется на кварцевой или алундовой подложке с нанесенным на нее слоем раствора после кратковременного обжига в интервале температур 500—700° С. Требуемая толщина слоя обеспечивается многократным повторением циклов нанесения. Окончательный обжиг производят при температурах 800—1000° С в нейтральной или окислительной атмосфере.

Известен также способ получения пленок в кварцевом реакторе, с непрерывной откачкой на жаропрочных подложках, где происходит гидролиз хлоридов. Водный раствор хлоридов заданной концентрации наносится на поверхность нагретой до 800° С подложки с помощью потока аргона. При этом хлориды FeCl_3 , NiCl_2 , ZnCl_2 и CoCl_2 разлагаются до окислов с одновременным образованием хлористого водорода:



Дополнительный обжиг полученных пленок позволяет регулировать их состав и магнитные свойства.

Ферритовые пленки толщиной до 300 мкм получают методами керамической технологии. При этом в ферритовый порошок — продукт предварительного обжига — вводится пластификатор. Полученная пластичная масса или шликер используется для оформления пленки прокаткой на вальцах, литьем, пульверизацией или электрофорезом. Полученные заготовки подвергаются окончательному обжигу. Свойства пленок, полученных прокаткой и литьем, аналогичны свойствам объемных ферритов.

Метод пульверизации состоит в распылении жидкой суспензии сжатым воздухом на жаропрочные подложки, сушке нанесенного слоя и окончательном обжиге. Нанесение ферритовых пленок с помощью электрофореза производится в результате воздействия электрического поля на суспензию в присутствии небольшого количества иода и осаждения электрически заряженных тонкодисперсных частиц ферритового порошка.

При использовании в качестве электрода платиновой пластинки были получены пленки Mg—Mn ферритов с ППГ, которые применяются в быстродействующих устройствах памяти.

Общим недостатком керамической технологии получения ферритовых пленок является необходимость высокотемпературного окончательного обжига. При капсуляции проводников в интегральных магнитных схемах в этом случае необходимо использовать платину или палладий, что увеличивает стоимость и затрудняет широкое применение пленки.

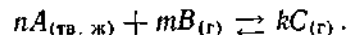
Получение монокристаллических ферритовых пленок (МПФ)

Для получения МПФ применяют метод эпитаксиального наращивания, при котором на монокристаллической подложке при условии размерного и структурного соответствия срастающихся поверхностей происходит процесс ориентированного роста монокристаллической пленки феррита.

Подложкой служит монокристалл, внешняя грань которого мало чувствительна к воздействию внешних условий и по структуре и параметру решетки максимально приближается к структуре наносимого феррита. Применительно к феррошпинелям этому условию удовлетворяют наиболее распространенные монокристаллы окиси магния. Кроме того, для этих целей применяют окись алюминия и природную шпинель. В качестве подложек для феррогранатов используют кристаллы иттрий-алюминиевых и гадолиний-галлиевых гранатов.

Наибольшее распространение при изготовлении МПФ получили такие разновидности процесса выращивания из газовой фазы, как метод химических транспортных реакций и метод парофазных реакций. В основе метода химических транспортных реакций лежит обратимое взаимодействие начального твердого или жидкого вещества с газообразным веществом, в результате которого образу-

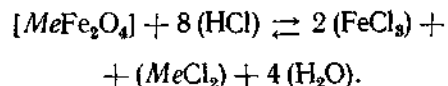
ются только газообразные продукты. Попадая в другую зону, эти продукты разлагаются с выделением начального вещества



Транспортирующим реагентом $mB_{(г)}$ обычно служит газообразный хлористый водород. Известны методы транспортных реакций двух видов — ампульный и метод близкого переноса.

В ампульном методе реакция протекает в предварительно откачанной до 10^{-6} мм рт. ст. кварцевой ампуле диаметром ~10 мм и длиной ~180 мм, помещенной в печь с перепадом температуры 1030—860° С. В горячем конце ампулы находится поликристаллический феррит, а в холодном — ориентированные по плоскостям (100) и (111) монокристаллические подложки из окиси магния.

После откачки в ампулу вводится HCl до давления 50 мм рт. ст., после чего она запаивается. При этом, например, в случае феррита со структурой шпинели протекает реакция



При осаждении на подложку продуктов распада хлоридов в виде окислов образуется монокристаллическая пленка феррита. При этом скорость роста составляет 100 Å/ч.

Недостатком этого способа является относительно малая скорость роста и загрязнение продукта окисью кремния из материала ампулы.

В настоящее время наибольшее распространение получил метод близкого переноса (сэндвич-метод). В его основе лежит перенос вещества от источника в виде поликристаллического феррита на расположенную от него в непосредственной близости (~0,5 мм) подложку.

Схема установки, позволяющей выращивать чистые монокристаллические пленки ферритов Mn, Ni, Co, Mg и Li толщиной до 100 мкм со скоростью до 5 мкм/мин, представлена на рис. 145.

Таблетка исходного феррита и монокристаллическая подложка MgO располагается соответственно в зонах с повышенной и пониженной температурами, создаваемыми нагревателями печей сопротивления. Впуск хлористого водорода производится после откачки системы до 0,5 мм рт. ст. При температуре 800—950° С и перепаде 50° С происходит перенос феррита на подложку,

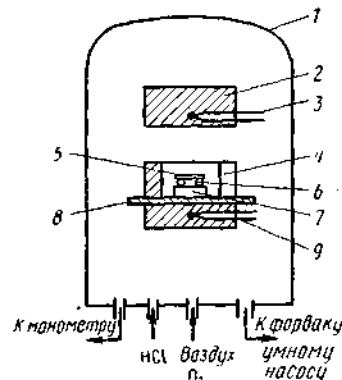


Рис. 145. Схема установки для выращивания МПФ методом близкого переноса:

1 — стеклянный колпак; 2 — верхняя печь; 3 — термопара верхней печи; 4 — нижняя печь; 5 — подложка; 6 — платиновая рама, обеспечивающая зазор; 7 — таблетка поликристаллического феррита; 8 — нагреватель нижней печи; 9 — термопара нижней печи

а ориентация монокристаллических пленок соответствует ориентации подложки. Показано, что оптимальные магнитные свойства пленок соответствуют более высоким температурам кристаллизации и относительно малой скорости роста. Для феррита марганца при парциальном давлении кислорода до 10 мм рт. ст. образуется монокристаллическая пленка с ППГ, $H_c \approx 0,2 \div 0,5$ Э и $2\Delta H \approx 20 \div 50$ Э. Следует отметить, что свойства полученных пленок зависят от концентрации внутренних напряжений в их объеме.

Метод парофазных реакций

Этот метод позволяет получать пленки любых ферритов и основан на эпитаксиальном росте пленки при переносе потоком инертного газа газообразных соединений элементов, составляющих феррит, в зону кристаллизации на поверхность монокристаллической подложки. В зону кристаллизации поступают также требуемые газообразные реагенты. Так, для получения МПФ толщиной до 100 мкм используется смесь галогенидов металлов, составляющих феррит, помещаемая в кварцевый тигель, крышкой которого служит монокристаллическая подложка. При нагреве в зону осаждения пленки в потоке кислорода подаются пары воды. При этом при температуре 600—700° С и давлении 30 мм рт. ст. развивается реакция

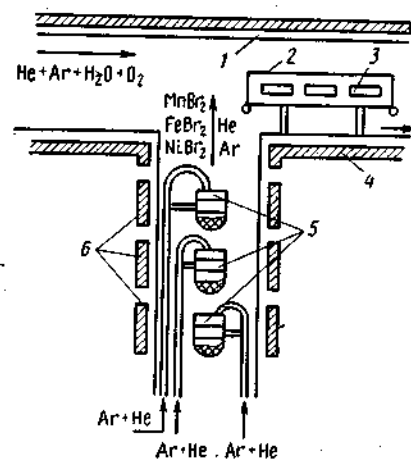
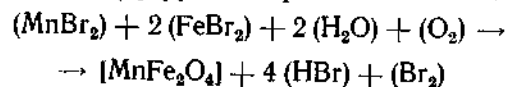


Рис. 146. Схема установки для выращивания МПФ при раздельном испарении галогенидов:

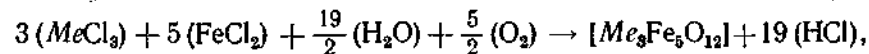
1 — кварцевый реактор; 2 — кварцевый держатель подложек; 3 — подложки MgO; 4 — нагреватель реакционной зоны; 5 — тигли с галогенидами; 6 — нагреватели галогенидов

железа. Постоянное содержание паров воды обеспечивается предварительным нагревом. Недостатком этого метода является неравномерность состава пленки. Он может быть устранен, если применить раздельное испарение галогенидов при более высокой температуре кристаллизации. На установке с раздельным испарением галогенидов, схема которой представлена на рис. 146, были выращены монокристаллические пленки толщиной от 0,5 до 500 мкм таких феррошпинелей, как Ni, Mn, Co—Mn и Ni—Mn. Пленка марганцевого феррита образовывалась по реакции



на подложках из MgO, Al_2O_3 и MgAl_2O_4 при скорости роста от 10 до 25 мкм/ч. Величина H_c составляла 0,2 Э, а ширина линии ФМР 50 Э, электросопротивление было равно 10^6 Ом·см.

Аналогичным образом — путем испарения YCl_3 из платиновых тиглей — были получены пленки феррогранатов высокого качества толщиной до 20 мкм на подложке из гадолиний-галлиевого и железо-алюминиевого граната со скоростью 0,5 мкм/ч по реакции



где $\text{Me} = \text{Y}, \text{Gd}$.

Недостатком метода является сложность и длительность технологического процесса. Его следует применять в тех случаях, когда нельзя использовать метод близкого переноса, например для получения МПФ иттриевого граната.

На рабочей поверхности пленок гранатов должны полностью отсутствовать дефекты, препятствующие перемещению доменной стенки. Поэтому в качестве подложек для этих пленок используют монокристаллы высокого качества с сопряжением параметров решеток подложки и пленки $\Delta a < 0,012$.

При изготовлении монокристаллических подложек широко применяется метод Чохральского, с помощью которого получают монокристаллы феррогранатов различного состава. Для устройств на цилиндрических магнитных доменах ЦМД получил распространение гадолиний-галлиевый гранат, а для магнитооптических устройств — самарий-галлиевый и неодим-галлиевый гранаты.

Как правило, для получения эпитаксиальных пленок магнитных гранатов используют жидкофазную эпитаксию и осаждение из газовой фазы в потоке. Монокристаллические пленки граната характеризуются следующими параметрами: $4\pi M_s = 150 \div 200$ Гс, H_A (нормализованное поле одноосной анизотропии) = $1,5 \div 8$ Э, диаметр домена $d_0 = 5 \div 8$ мкм, подвижность доменной стенки $\mu > 200$ см/(с·Э), термостабильность диаметра домена (ТКД) — меньше $0,007$ град $^{-1}$.

Полученные различными способами МФП применяют для изучения физических свойств, при разработке пленочных индуктивных элементов и магнитных элементов вычислительной техники, а также в технике СВЧ. С помощью таких пленок можно получить информацию об оптических и магнитооптических свойствах ферритов со структурой шпинели и граната и предложить материалы для магнитооптических устройств. Тонкие пленки были также применены при разработке ферритовых преобразователей упругих СВЧ колебаний и в других устройствах специального назначения.

В настоящее время проводятся работы по созданию плоских пленочных индуктивных элементов на основе капсулирования проводников в ферритовой пленке с высокой проницаемостью и малыми потерями.

Применительно к магнитным элементам вычислительной техники на основе ферритовых пленок разработаны методы получения микросердечников малого диаметра (до 0,4 мм) путем прокатки и литья пленочных заготовок с характеристиками, соответствующими изделиям, полученным по керамической технологии.

Широко проводятся исследования по комплексному применению ферритовых пленок в интегральных микросхемах в широком диапазоне частот. Получает развитие также применение ферритовых пленок в технике СВЧ.

17. ФЕРРИТОВЫЕ МАГНИТОДИЭЛЕКТРИКИ

Ферритовые магнитодиэлектрики, состоящие из смеси ферритовых порошков с органическими смолами или другими изоляционными материалами, можно разделить на магнитномягкие и магнитотвердые. К первым относятся материалы на основе ферритовых порошков — продукта измельчения магнитномягких высокопроницаемых ферритов. По своим механическим свойствам в зависимости от вида связующего они разделяются на неэластичные ферропласты и эластичные ферроэласты. В основе магнитотвердых ферритовых магнитодиэлектриков лежат высококоэрцитивные порошки ферритов. По признаку эластичности они носят название магнитопласты и магнитоэласты. Ферропласты и ферроэласты находят применение в технике СВЧ и ВЧ в случае необходимости покрытия ими волноводных элементов сложной формы или получения специальных штампованных, прессованных или литых изделий. При изготовлении магнитодиэлектриков необходимо учитывать не только свойства исходного компактного феррита, но и степень дисперсности ферритового порошка, поскольку при существенном уменьшении его частиц коэрцитивная сила порошков по мере приближения к однодоменным образованиям существенно увеличивается, а магнитная проницаемость падает. Проницаемость магнитодиэлектрика зависит следующим образом от проницаемости частиц исходного ферритового порошка:

$$\bar{\mu} = \hat{\mu}P,$$

где $\bar{\mu}$ — проницаемость магнитодиэлектрика; $\hat{\mu}$ — проницаемость исходного ферритового порошка, P — коэффициент объемного заполнения ферритовым порошком. Соответственно намагниченность насыщения и диэлектрическая проницаемость магнитодиэлектриков на основе ферритов выражается соотношениями:

$$\bar{I}_s = P\hat{I}_s \text{ и } \lg \bar{\epsilon} = P \lg \hat{\epsilon}_f + (1 - P) \lg \hat{\epsilon}_d,$$

где \bar{I}_s и $\bar{\epsilon}$ — соответственно намагниченность насыщения и диэлектрическая проницаемость магнитодиэлектрика; \hat{I}_s и $\hat{\epsilon}$ — соответствующие характеристики для ферритового порошка и диэлектрического связующего.

В качестве основы магнитопластов служат молотые порошки магнитотвердых ферритов. При этом в зависимости от оборудования и продолжительности измельчения изменяется коэрцитивная сила исходного порошка и для феррита бария может достигать 1500—2000 Э. Оптимальные рабочие характеристики магнитопластов соответствуют коэффициенту заполнения 0,6—0,8 при величине зерна в пределах от 50 до 200 мкм.

Магнитоэластовые пленки, в которых используются тонкодисперсные магнитотвердые ферритовые порошки на основе однодоменных частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, применяются при изготовлении магнитоэластовых лент для звукозаписи.

18. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФЕРРИТОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Процесс изготовления ферритов включает большое число технологических операций, определяющих в конечном счете качество и экономические показатели ферритового производства. Качество ферритов непосредственно зависит от точности труда исполнителей, качества технологической документации и оборудования, а также от состояния инструмента и приспособлений. Контроль выполнения каждой операции и постоянный анализ технических параметров готовой продукции позволяют создать в производстве самокорректирующуюся автоматизированную систему управления.

Одной из основных задач ферритового производства наряду с высоким выходом годных изделий является обеспечение воспроизводимости их характеристик по идентичности электромагнитных и других физических параметров и полная повторяемость производственных партий.

Оценка эффективности ферритового производства основана на экономическом анализе, предусматривающем детальное рассмотрение статей расходов в виде стоимости основных и вспомогательных материалов, зарплаты персонала и начислений на нее, стоимости израсходованной электроэнергии, амортизации оборудования, накладных расходов и пр.

Большое значение для оценки экономики ферритового производства имеет повышение надежности при изготовлении и эксплуатации изделий, включая безотказность, долговечность и сохраняемость. При этом следует детально исследовать причины отказов ферритовых элементов и найти их связь с возможным нарушением регламента технологического процесса. Для каждого типа изделий существуют определенные рекомендации по выбору показателей надежности: наработка до первого отказа, наработка на отказ, интенсивность отказов, время восстановления работоспособности и др. Соответствующие показатели надежности определяются путем расчетов, обработки статистических данных и моделированием на ЭВМ.

В условиях серийного ферритового производства применяются контрольные и ускоренные испытания на надежность. При этом наряду с контролем основных электромагнитных параметров используются такие неразрушающие методы испытаний, как дефектоскопия и интроскопия.

При производстве изделий из различных видов ферритовых материалов вклад каждой из перечисленных статей может быть разным. Так, при изготовлении иттриевых феррогранатов определяющим экономическим показателем является использование окиси иттрия. Поэтому усилия при производстве изделий из этого материала должны быть направлены на уменьшение потерь иттрийсодержащих порошков на всех стадиях технологического процесса.

При получении монокристаллов и ферритовых пленок экономическая эффективность процесса их изготовления существенно зависит от стоимости оборудования и контрольно-измерительной аппаратуры, обеспечивающей проведение сложных технологических режимов изготовления этих материалов.

В экономику процессов получения СВЧ ферритов и ряда других ферритовых материалов специального назначения большой вклад вносят стендовые испытания. Существенную долю в стоимости ферритовых изделий составляют затраты на механическую обработку. Поэтому размеры изделий после спекания должны по возможности находиться в пределах требуемых допусков.

Типовая структура себестоимости в процентах себестоимости ферритовых изделий общего типа приведена ниже:

| | |
|--------------------------------------|----|
| Стоимость основных материалов | 50 |
| Стоимость вспомогательных материалов | 7 |
| Зарплата основного персонала | 15 |
| Зарплата вспомогательного персонала | 5 |
| Электроэнергия | 10 |
| Расходы, связанные с оборудованием | 8 |
| Накладные расходы | 15 |

19. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ФЕРРИТОВ

Все технологические операции при производстве ферритовых материалов и изделий из них должны быть максимально механизированы и автоматизированы. Выполнение операций с применением или образованием токсичных веществ должно быть организовано так, чтобы непосредственный контакт работающих с токсичными веществами был исключен. Операторы должны быть обязательно обеспечены защитными средствами, защитными приспособлениями и спецодеждой. Вентиляционные системы и канализационные устройства должны быть оснащены фильтрами, отстойниками, скрубберами, деаэрационными и другими системами очистки, исключающими поступление вредных веществ в производственные помещения.

Транспортировка сырьевых масс, заготовок и готовых изделий, содержащих вредные вещества, должна осуществляться в таре, укладке или контейнерах в условиях, исключающих пылеобразование, истирание или разрушение изделий и влияние вредных веществ на работающих и окружающую среду.

Различное смесительное и размольное оборудование, литьевые машины и прессы должны иметь ограждения, заблокированные с пусковым устройством и исключающие попадание работающего в опасные зоны.

Все производственные помещения, особенно участки печей для обжига, прокали, спекания и других видов термической обработки ферритов, должны располагаться в одноэтажных зданиях и оборудоваться приточно-вытяжной вентиляцией. Оборудование печей должно соответствовать «Правилам устройства электроустановок», а их эксплуатация должна осуществляться в соответствии с «Правилами эксплуатации электроустановок потребителей».

При механической обработке заготовок из ферритов рабочие места должны быть оснащены местной вентиляцией.

Все лица, работающие в производстве ферритовых материалов и изделий из них, должны знать и неуклонно выполнять утвержденные инструкции по технике безопасности и промышленной санитарии.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Рабкин Л. И., Соскин С. А., Эпштейн Б. Ш. Ферриты. Л., «Энергия», 1968. 384 с. с ил.
 Смит Я., Вейн Х. Ферриты. Пер. с англ. М. ИЛ, 1962. 504 с. с ил.
 Прображенский А. А. Магнитные материалы и элементы. М., «Высшая школа», 1976. 335 с. с ил.
 Журавлев Г. И. Химия и технология ферритов. Л., «Химия», 1970. 191 с. с ил.
 Ферриты и магнитодиэлектрики. Справочник. Под ред. Н. Д. Горбунова и Г. А. Матвеева. М., «Советское радио», 1968. 175 с. с ил.
 Злобин В. А., Миромкина Т. С., Поспелов П. В. Изделия из ферритов и магнитодиэлектриков. М., «Советское радио», 1972. 209 с. с ил.

- Шольц Н. Н., Пискарев К. А. Ферриты для радиочастот. Л., «Энергия», 1966. 258 с. с ил.
 Яковлев Ю. М., Генделев С. Ш. Монокристаллы ферритов в радиоэлектронике. М., «Советское радио», 1975. 360 с. с ил.
 Либенсон Г. А. Основы порошковой металлургии. М., «Металлургия», 1975. 199 с. с ил.
 Левин Б. Е., Канева И. И. Физико-химические основы получения магнитных полупроводников. Ч. II. М., МИСиС, 1975. 94 с. с ил.
 Горячее прессование ферритов. М. «Металлургия», 1971. 125 с. с ил.
 Авт.: Д. А. Прскошкин, Ю. А. Степанов, Ю. А. Быков, В. А. Рыбкин.
 Иванов Б. Д., Лебедев М. М., Трубицын Б. П. Ферритовые пленки. Получение, свойства, применение. М., «Энергия», 1968, 59 с. с ил.
 Ганжунцев Е. Т. Экономика радиопромышленности. М., «Советское радио», 1974. 256 с. с ил.
 Кукуис И. Б., Моисеев С. В. Планирование производства радиоизделий для летательных аппаратов. М., «Машиностроение», 1971. 304 с. с ил.
 Радиотехнические системы в реактивной технике. Под ред. В. И. Галкина, И. И. Захарченко. М., Воениздат, 1974. 340 с. с ил.
 Джигит И. С., Левин Б. Е. Ферриты, их свойства и применение. М., ВИНТИ, 1958. 33 с. с ил.
 Ходаков Г. С. Физика измельчения. М., «Наука», 1972. 308 с. с ил.
 Глотков В. Г. Ферритовые сердечники для запоминающих устройств ЭВМ. М., «Энергия», 1977. 144 с. с ил.
 Алексеев А. Г., Корнев А. Е. Эластичные магнитные материалы. М., «Химия», 1976. 125 с. с ил.

ГЛАВА V

Основы электродинамики ферритов и ферритовые устройства

1. ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ ВОЛНЫ В НАМАГНИЧЕННОЙ ФЕРРИТОВОЙ СРЕДЕ

Магнитная проницаемость намагниченного
до насыщения феррита

В основе работы ферритовых устройств лежат электродинамические характеристики магнитных полупроводников. Частотная зависимость их параметров определяет рабочий диапазон приборов и условия их оптимального применения. Ниже рассматриваются основные положения электродинамики ферритов и некоторые виды их применения в диапазонах ВЧ и СВЧ.

Рассмотрим безграничную ферритовую среду, которая однородно намагничена в некотором направлении. Полная намагниченность среды \vec{M}_z удовлетворяет уравнению Ландау и Лифшица:

$$\frac{\partial \vec{M}_z}{\partial t} = -\gamma [\vec{M}_z, \vec{H}_z] + \frac{\eta}{M_z} \left[\vec{M}_z, \frac{\partial \vec{M}_z}{\partial t} \right], \quad (242)$$

где \vec{H}_z — результирующая напряженность магнитного поля; η — коэффициент, характеризующий потери; γ — гиромагнитное

отношение для электронного спина, равное $\gamma = eg/2mc$ (e — абсолютная величина заряда электрона; m — его масса; g — фактор спектроскопического расщепления, приблизительно равный 2); при $g = 2$ $\gamma = 1,76 \cdot 10^7$ 1/Э.с.

Среда, в которой наряду с уравнениями Максвелла электромагнитные волны описываются уравнением движения вектора намагниченности (242), называется гиромагнитной. Уравнение (242) является феноменологическим. Оно описывает движение вектора намагниченности, при котором величина его модуля неизменна. В постоянстве модуля \vec{M}_z можно убедиться, если уравнение (242) скалярно умножить на \vec{M}_z . После циклической перестановки векторов в членах, стоящих в правой части, получим что $dM_z^2/dt = 0$. Скорость движения конца вектора намагниченности по азимуту описывается первым членом в правой части уравнения (242), а по радиусу — вторым. Поэтому коэффициент при втором члене пропорционален затуханию. Использование только одного коэффициента, характеризующего потери, является упрощением. Процессы релаксации сложны; они обусловлены как передачей энергии от одних спинов другим, так и взаимодействием спинов с решеткой. Диссипативный член в уравнении (242) отличен от предложенного Ландау и Лифшицем. Кроме приведенных, существует еще несколько форм записи диссипативного члена, например форма Блоха—Бломбергена, в которой одна постоянная характеризует спин-решечное взаимодействие, а другая — все остальные процессы, вызывающие затухание прецессионного движения.

Для намагниченной до насыщения однородной среды

$$\vec{M}_z = \vec{M}_s + \vec{M}e^{-i\omega t}, \vec{H}_z = \vec{H}_0 + \vec{H}e^{-i\omega t}, \quad (243)$$

где \vec{M}_s — намагниченность насыщения; \vec{H}_0 — напряженность постоянного магнитного поля ($\vec{M}_s, \vec{H}_0 = 0$), \vec{M} и \vec{H} — амплитуды переменной составляющей намагниченности и напряженности магнитного поля соответственно, ω — угловая частота поля.

Если колебания происходят с малыми амплитудами ($|\vec{M}_s| \gg |\vec{M}|$ и $|\vec{H}_0| \gg |\vec{H}|$), после подстановки выражений (243) в уравнение (242) получим

$$i\omega \vec{M} = \gamma \{ [\vec{M}_s, \vec{H}] + [\vec{M}, \vec{H}_0] \} + i \frac{\omega \eta}{M_s} [\vec{M}_s, \vec{M}]. \quad (244)$$

Таким образом, нелинейное уравнение (242) для малых амплитуд становится линейным.

Обозначим

$$H_k = H_0 - i \Delta H, \quad (245)$$

где $\Delta H = \omega \eta / \gamma$. Введенное обозначение позволяет представить уравнение (244) в виде

$$i\omega \vec{M} = \gamma \{ [\vec{M}_s, \vec{H}] + [\vec{M}, \vec{H}_k] \}. \quad (246)$$

Из уравнения (246) следует определить переменную намагниченность \vec{M} , считая остальные величины известными. Предположим, что среда намагничена вдоль оси z . Проектируя выражение (246) на оси прямоугольной системы координат, получим систему из двух уравнений:

$$\left. \begin{aligned} i\omega M_x - \gamma H_k M_y &= -\gamma M_s H_y, \\ \gamma H_k M_x + i\omega M_y &= \gamma M_s H_x. \end{aligned} \right\} \quad (247)$$

Воспользуемся известным из электродинамики соотношением между магнитной индукцией \vec{B} , напряженностью магнитного поля \vec{H} и намагниченностью \vec{M} , т. е. магнитным моментом единицы объема,

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi \vec{M}. \quad (248)$$

Определим из системы (247) составляющие намагниченности и подставим их в формулу (248). Оказывается, что векторы \vec{B} и \vec{H} связаны между собой известным материальным уравнением

$$\vec{B} = \|\mu\| \vec{H}, \quad (249)$$

в котором магнитная проницаемость является несимметричным тензором

$$\|\mu\| = \begin{vmatrix} \mu_1 & -i\mu_2 & 0 \\ i\mu_2 & \mu_1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}. \quad (250)$$

Его компоненты равны

$$\mu_1 = 1 + \frac{4\pi M_s H_k}{H_k^2 - \beta^2}; \quad \mu_2 = \frac{4\pi M_s \beta}{H_k^2 - \beta^2}, \quad (250a)$$

где $\beta = \omega / \gamma = 10,7 \cdot 10^3 / \lambda$; λ — длина волны в вакууме, см.

Если разделить вещественные и мнимые части, то для компонент тензора магнитной проницаемости получаются следующие выражения:

$$\mu_1 = 1 + 4\pi M_s \frac{H_0 (H_0^2 + \Delta H^2 - \beta^2) + i \Delta H (H_0^2 + \Delta H^2 + \beta^2)}{(H_0^2 + \Delta H^2 - \beta^2)^2 + 4\Delta H^2 \beta^2}; \quad (251)$$

$$\mu_2 = 4\pi M_s \beta \frac{H_0^2 - \Delta H^2 - \beta^2 + i 2 \Delta H H_0}{(H_0^2 + \Delta H^2 - \beta^2)^2 + 4\Delta H^2 \beta^2}. \quad (252)$$

При ферромагнитном резонансе, когда $H_0^2 + \Delta H^2 = \beta^2$ или $\omega_p^2 = \omega_H^2 + \omega_r^2$ ($\omega_H = \gamma H_0$; $\omega_r = \gamma \Delta H$ — частота релаксации),

$$\mu_{1p} = 1 + i \frac{2\pi M_s}{\Delta H}; \quad \mu_{2p} = \frac{2\pi M_s}{\sqrt{H_0^2 + \Delta H^2}} \left(-1 + i \frac{H_0}{\Delta H} \right). \quad (253)$$

Если $H_0 \gg \Delta H$, то

$$\mu_{2p} = 2\pi M_s \left(-\frac{1}{H_0} + \frac{i}{\Delta H} \right)$$

и резонансные значения мнимых составляющих μ_1 и μ_2 оказываются равными. Ширина резонансной кривой μ_1' , отсчитанная на уровне $\mu_1'/2$, приближенно определяется формулой

$$\delta H_{\mu_1'} = 2\Delta H + \frac{\Delta H^2}{\beta^2},$$

а ширина кривой μ_2' как функции H_0 на уровне $\mu_2'/2$ равна

$$\delta H_{\mu_2'} = 2\Delta H + \frac{\Delta H^2}{2\beta^2}.$$

Таким образом, приближенно, если $\Delta H^2/2\beta^2 \ll 1$, что в большинстве случаев имеет место на практике, ширины резонансных кривых μ_1' и μ_2' одинаковы и равны $2\Delta H$.

При значительных амплитудах напряженности переменного магнитного поля уравнение (242) не сводится к линейному уравнению (244). В гиромангнитной среде наблюдаются нелинейные явления, которые в первую очередь проявляются в резком увеличении потерь (затухании).

Простейшие электромагнитные волны в гиромангнитной среде

Рассмотрим простейшие электромагнитные волны в безграничной намагниченной ферритовой среде с тем, чтобы установить, от каких именно компонент тензора магнитной проницаемости или их комбинаций зависит фазовая скорость этих волн. В ненасыщенных ферритах $B_z \neq H_z$, поэтому вместо единицы в выражение для тензора магнитной проницаемости (250) подставим величину μ_3 .

В гиромангнитной среде возможно два принципиально различных направления распространения волн: поперек и вдоль намагничивающего поля.

Если волна распространяется перпендикулярно постоянному магнитному полю, например, вдоль оси x , то уравнения Максвелла для монохроматических колебаний

$$\text{rot } \vec{E} = ik \parallel \mu \parallel \vec{H}; \quad \text{rot } \vec{H} = -ik\epsilon \vec{E} \quad (254)$$

в проекциях на оси декартовой системы координат приобретают вид:

$$\left. \begin{aligned} E_x &= 0; \quad ik\mu_1 H_x + k\mu_2 H_y = 0; \\ \frac{\partial H_z}{\partial x} &= ik\epsilon E_y; \quad -\frac{\partial E_z}{\partial x} = -k\mu_2 H_x + ik\mu_1 H_y; \\ \frac{\partial H_y}{\partial x} &= -ik\epsilon E_z; \quad \frac{\partial E_y}{\partial x} = ik\mu_3 H_z. \end{aligned} \right\} \quad (255)$$

Полученные пять уравнений образуют две независимые системы. Это означает, что вдоль оси x возможно распространение двух несвязанных между собой волн. Электромагнитное поле первой волны имеет две составляющие: E_y и H_z , а второй волны — три: E_z , H_x и H_y .

Составляющая E_y удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial^2 E_y}{\partial x^2} + k^2 \epsilon \mu_3 E_y = 0. \quad (256)$$

Его решение имеет вид

$$E_y = A e^{ih_0 x} + A_1 e^{-ih_0 x},$$

где постоянная распространения $h_0 = k \sqrt{\epsilon \mu_3}$, а A и A_1 являются амплитудными коэффициентами.

Первое слагаемое представляет волну, распространяющуюся вдоль положительного направления оси x , а второе — встречную волну. Действительно, если добавить опущенный при выводе уравнений Максвелла для монохроматических колебаний множитель $e^{-i\omega t}$, то фаза первой волны оказывается равной

$$\varphi = h_0 x - \omega t. \quad (257)$$

Предположим, что $\varphi = \text{const}$ и продифференцируем соотношение (257) по времени t . В результате получим выражение для фазовой скорости

$$v_\varphi = \frac{dx}{dt} = \frac{\omega}{h_0},$$

которое положительно.

Составляющая напряженности магнитного поля прямой волны ($A_1 = 0$) равна

$$H_z = \frac{h_0}{k\mu_3} A e^{ih_0 x}.$$

В результате получилось поле обычной плоской волны, какая существует в изотропной среде. Эта волна называется обыкновенной. Малое по величине переменное магнитное поле этой волны направлено вдоль намагничивающего поля, поэтому намагниченность не отклоняется от равновесного положения, а следовательно, и гиромангнитные свойства среды не проявляются.

Волновое уравнение для второй волны, называемой необыкновенной, получается из оставшихся трех уравнений (255). Сначала определим соотношение между составляющими напряженности магнитного поля:

$$H_x = i \frac{\mu_2}{\mu_1} H_y.$$

Оно дает возможность найти промежуточное уравнение, в которое входят две неизвестные функции

$$\frac{\partial E_z}{\partial x} + ik\mu_{\perp} H_y = 0, \quad (258)$$

где $\mu_{\perp} = (\mu_1^2 - \mu_2^2)/\mu_1$ — эффективная магнитная проницаемость необыкновенной волны.

Продифференцируем уравнение (258) по x и подставим значение производной $\partial H_y/\partial x$ из оставшегося уравнения системы (255). В результате получим

$$\frac{\partial^2 E_z}{\partial x^2} + k^2 \epsilon \mu_{\perp} E_z = 0. \quad (259)$$

Выражения для составляющих электромагнитного поля необыкновенной волны, распространяющейся вдоль положительного направления оси x , имеют вид:

$$\left. \begin{aligned} E_z &= A e^{ih_n x}, \quad H_x = -i \frac{k \epsilon \mu_1}{h_n \mu_2} A e^{ih_n x}, \\ H_y &= -\frac{k \epsilon}{h_n} A e^{ih_n x}, \end{aligned} \right\} \quad (260)$$

где фазовая постоянная необыкновенной волны $h_n = k \sqrt{\epsilon \mu_{\perp}}$.

У необыкновенной волны проекция вектора \vec{H} на направление распространения отлична от нуля. Это означает, что вектор Пойтинга ориентирован под углом к оси x . Множитель i в выражении для H_x свидетельствует о том, что H_x и H_y сдвинуты по фазе на 90° , а вектор \vec{H} с течением времени вращается в плоскости $хоу$ и его годографом является эллипс.

Если электромагнитная волна распространяется вдоль намагничивающего поля, то составляющие поля зависят только от координаты z . Из уравнений (254) получается следующая система уравнений:

$$\left. \begin{aligned} -\frac{\partial E_y}{\partial z} &= ik\mu_1 H_x + k\mu_2 H_y, \quad \frac{\partial H_y}{\partial z} = ike E_x; \\ \frac{\partial E_x}{\partial z} &= -k\mu_2 H_x + ik\mu_1 H_y, \quad \frac{\partial H_x}{\partial z} = -ike E_y; \\ H_z &= 0; \quad E_z = 0. \end{aligned} \right\} \quad (261)$$

Векторы \vec{E} и \vec{H} оказываются ортогональными направлению распространения. Из системы (261) можно найти одно уравнение относительно какой-нибудь неизвестной функции, например H_x :

$$\frac{\partial^4 H_x}{\partial z^4} + 2k^2 \epsilon \mu_1 \frac{\partial^2 H_x}{\partial z^2} + k^4 \epsilon^2 (\mu_1^2 - \mu_2^2) H_x = 0. \quad (262)$$

Составляющая H_x для волны, распространяющейся вдоль положительного направления оси z , равна

$$H_{x\pm} = A_{\pm} e^{ih_{\pm} z},$$

где постоянная распространения h_{\pm} является корнем характеристического уравнения для уравнения (262) и определяется формулой

$$h^{ih_{\pm} z} = k \sqrt{\epsilon (\mu_1 \pm \mu_2)}.$$

Если систему уравнений (261) решать в двух декартовых системах координат, вращающихся вокруг оси z во взаимно противоположных направлениях с частотой поля, то получаются две плоские волны с теми же постоянными распространения h_+ и h_- . С учетом формул (251) при условии отсутствия потерь эффективные магнитные проницаемости μ_+ и μ_- , соответствующие постоянным распространения h_+ и h_- , равны:

$$\mu_+ = 1 + \frac{4\pi M_s}{H_0 - \beta}; \quad (263)$$

$$\mu_- = 1 + \frac{4\pi M_s}{H_0 + \beta}. \quad (264)$$

Величина μ_+ относится к волне, направление вращения вектора \vec{H} которой совпадает с направлением прецессии вектора намагниченности. Эта волна называется необыкновенной. У обыкновенной волны с магнитной проницаемостью μ_- указанные векторы вращаются взаимно противоположно.

Таким образом, постоянные распространения простейших волн определяются величинами $\mu_3, \mu_{\perp}, \mu_+$ и μ_- , а не непосредственно компонентами тензора $\|\mu\|$.

Целесообразно исследовать, как эффективные магнитные проницаемости, исключая, конечно, величину μ_3 , зависят от значений $4\pi M_s, \beta$ и H_0 . Так как намагниченность насыщения и частота поля принимают значения, принадлежащие относительно небольшому, ограниченному физическими соображениями интервалу, то эти величины следует рассматривать как параметры, а внутреннее намагничивающее поле как переменную величину. Последняя может изменяться от минимальной величины, которая соответствует завершению процесса намагничивания до насыщения феррита, до любого сколь угодно большого значения.

Анализ выражений (263) и (264), а также формулы

$$\mu_{\perp} = \frac{(H_0 + 4\pi M_s)^2 - \beta^2}{H_0^2 + 4\pi M_s H_0 - \beta^2} \quad (265)$$

показывает, что имеются четыре характерных области существования простейших волн:

1. $H_{0m} < H < \beta - 4\pi M_s$. Здесь эффективные μ больше нуля, а составляющие тензора $\mu_1 > 0, \mu_2 < 0$, но $|\mu_1| > |\mu_2|$. Все

простейшие волны существуют. Граница области соответствует значению поля $H_{01} = \beta - 4\pi M_s$. При этом поле $\mu_{\perp} = 0$ и $\mu_{+} = 0$.

2. $H_{01} < H_0 < -2\pi M_s + \sqrt{(2\pi M_s)^2 + \beta^2}$. В этой области $\mu_{\perp} < 0$ и $\mu_{+} < 0$, т. е. необыкновенная волна и волна с левым вращением невозможны. На границе $H_{02} = -2\pi M_s + \sqrt{(2\pi M_s)^2 + \beta^2}$ $\mu_{\perp} = 0$, а $\mu_{\perp} \rightarrow \infty$.

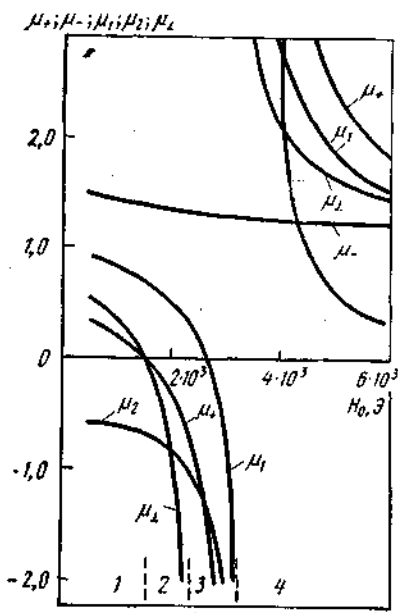


Рис. 147. Зависимость эффективных магнитных проницаемостей и компонент тензора μ от намагничивающего поля H_0 ($4\pi M_s = 2000$ Гс; $f = 10^4$ МГц)

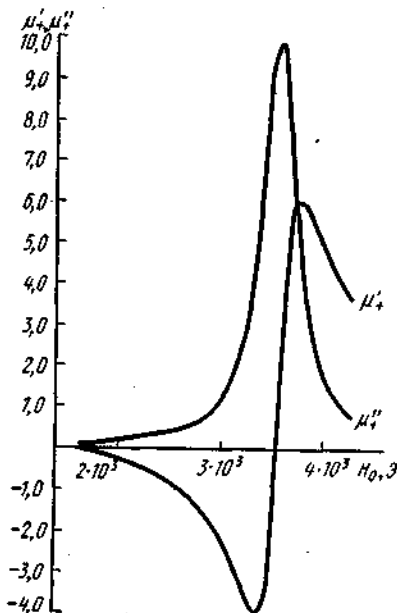


Рис. 148. Влияние намагничивающего поля на комплексную магнитную проницаемость μ_{+} вблизи ферромагнитного резонанса ($4\pi M_s = 2000$ Гс; $\Delta H = 200$ Э; $f = 10^4$ МГц)

3. $H_{02} < H < \beta$. Левополяризованная волна не распространяется, так как $\mu_{+} < 0$. Остальные волны могут существовать при $H_{03} = \beta$ имеет место ферромагнитный резонанс, при котором значения μ_{\perp} , μ_2 и μ_{+} уходят в бесконечность, а $\mu_{\perp} = 2 + 4\pi M_s/\beta$ и $\mu_{-} = 1 + 2\pi M_s/\beta$.

4. $H_0 > \beta$. Все эффективные магнитные проницаемости, а также компоненты тензора μ_1 и μ_2 положительны. При $H_0 \rightarrow \infty$ $\mu_{\perp} = \mu_{\perp} = \mu_{-} = 1$, а $\mu_2 = 0$. Среда становится изотропной.

Рассмотренные зависимости показаны на рис. 147. Очевидно, учет потерь принципиален в достаточной окрестности тех точек, где исследуемая функция обращается в 0 или ∞ , а также в областях, соответствующих ее отрицательным значениям. Магнитные проницаемости становятся комплексными величинами. Из рис. 148 видно влияние потерь на значение эффективной магнитной

проницаемости μ_{+} , вещественная и мнимая части которой равны:

$$\mu'_{+} = 1 + \frac{4\pi M_s (H_0 - \beta)}{(H_0 - \beta)^2 + \Delta H^2}; \quad \mu''_{+} = \frac{4\pi M_s \Delta H}{(H_0 - \beta)^2 + \Delta H^2}. \quad (266)$$

При ферромагнитном резонансе $\mu'_{+p} = 1$, а $\mu''_{+p} = 4\pi M_s/\Delta H$. Ширина кривой ферромагнитного резонанса μ''_{+} на уровне $\mu''_{+p}/2$ точно равна $2\Delta H$.

В точке, соответствующей $H_0 = H_{01}$,

$$\mu'_{+} = \frac{\left(\frac{\Delta H}{4\pi M_s}\right)^2}{1 + \left(\frac{\Delta H}{4\pi M_s}\right)^2}, \quad \mu''_{+} = \frac{\frac{\Delta H}{4\pi M_s}}{1 + \left(\frac{\Delta H}{4\pi M_s}\right)^2},$$

а $\operatorname{tg} \delta_{\mu_{+}} = \frac{4\pi M_s}{\Delta H}$. Оказывается, что при этом поле тангенс угла магнитных потерь такой же по величине, как и при ферромагнитном резонансе.

Выражения для вещественной и мнимой частей эффективной магнитной проницаемости μ_{\perp} получаются из формулы (265), но ввиду их громоздкости они не приводятся. Из них следует, что при поперечном ферромагнитном резонансе, т. е. при напряженности магнитного поля, равной H_{02} ,

$$\mu'_{\perp p} = 1 + \frac{1}{V1+x^2},$$

$$\mu''_{\perp p} = \frac{2\pi M_s}{\Delta H} \left[1 - \frac{1}{V1+x^2} \left(1 - \frac{2}{V1+x^2} \right) \right], \quad (267)$$

где $x = \frac{V\beta^2 + \Delta H^2}{2\pi M_s}$.

Таким образом, $\mu''_{+p} > \mu''_{\perp p}$. Например, для феррита с $4\pi M_s = 2000$ Гс и $\Delta H = 200$ Э при частоте поля 10^4 МГц $\mu''_{+p} = 10$, а $\mu''_{\perp p} = 4,4$.

Влияние формы ферритового тела

При переходе от безграничной ферритовой среды к реально существующим телам конечных размеров необходимо установить связь между внутренним и внешним магнитными полями. Значения компонент тензора магнитной проницаемости, которые определяют распространение электромагнитных волн, зависят от величины внутреннего поля, так как последнее входит в уравнение движения вектора намагниченности (242).

В телах произвольной формы, помещенных в однородное внешнее поле, внутреннее поле является функцией координат. Эллипсоид представляет собой исключение. При внесении его в однородное поле \vec{H}^e внутреннее поле \vec{H}^i также не зависит от координат.

Связь между этими полями можно выразить через тензор размагничивающих факторов эллипсоида

$$\vec{H}^i = \vec{H}^e - \|N\| \vec{M}_e, \quad (268)$$

где M_e — намагниченность, зависящая от величины внутреннего поля H^i в соответствии с кривой намагничивания.

Второй член в формуле (268) описывает размагничивающее поле. Тензор $\|N\|$ симметричен, а это означает, что при надлежащей ориентировке осей прямоугольной системы координат (вдоль главных осей эллипсоида) он становится диагональным. Сумма компонент диагонального тензора

$$\|N\| = \begin{vmatrix} N_x & 0 & 0 \\ 0 & N_y & 0 \\ 0 & 0 & N_z \end{vmatrix} \quad (269)$$

равна

$$N_x + N_y + N_z = 4\pi. \quad (270)$$

Если размеры эллипсоида малы по сравнению с длиной электромагнитной волны в нем, то можно пренебречь зависимостью переменного поля от координат внутри эллипсоида. В этом случае внутреннее переменное поле \vec{H}^i для простейших (однородных) колебаний намагниченности связано с внешним полем \vec{H}^e формулой, аналогичной выражению (268):

$$\vec{H}^i = \vec{H}^e - \|N\| \vec{M}. \quad (271)$$

После подстановки в уравнение (246) значений внутренних переменного (271) и постоянного для намагниченного до насыщения ($M_e = M_s$) феррита (268) полей получим

$$i\omega \vec{M} = \gamma \{ [\vec{M}_s, \vec{H}^e - \|N\| \vec{M}] + [\vec{M}, \vec{H}^e - \|N\| \vec{M}_s] \}. \quad (272)$$

Спроектируем векторное уравнение (272) на оси прямоугольной системы координат x и y . В результате несложных преобразований получается следующая система уравнений:

$$\left. \begin{aligned} i\omega M_x - \gamma [H^e + (N_y - N_z) M_s] M_y &= -\gamma M_s H_{ey}, \\ \gamma [H^e + (N_x - N_z) M_s] M_x + i\omega M_y &= \gamma M_s H_{ex}. \end{aligned} \right\} \quad (273)$$

Из равенства нулю определителя системы (273) вытекает формула для резонансной частоты малого эллипсоида

$$\omega_p = \gamma \sqrt{[H_p^e + (N_x - N_z) M_s][H_p^e + (N_y - N_z) M_s]}, \quad (274)$$

где H_p^e — напряженность внешнего резонансного намагничивающего поля.

Выражение (274) называется формулой Киттеля. Из него следует, что соотношение между осями эллипсоида существенно влияет на величину резонансной частоты при постоянном значении напряженности внешнего магнитного поля. Аналогично при одной и той же частоте величина H_p^e в значительной степени определяется компонентами тензора $\|N\|$.

Рассмотрим частные случаи формулы (274).

Для сферы величины N_x , N_y и N_z одинаковы и в соответствии с формулой (270) равны $4\pi/3$. Выражение для резонансной частоты имеет такой же вид, как и в случае безграничной гироманитной среды

$$f_{p, \text{сф}} = 2,8 H_p^e, \quad (275)$$

где частота $f_{p, \text{сф}}$ измеряется в мегагерцах, а поле H_p^e в эрстедах.

Таким образом, частота ферромагнитного резонанса сферы не зависит от намагниченности насыщения.

При устремлении двух осей эллипсоида в бесконечность в пределе получается бесконечно тонкая пластина. Размагничивающие факторы вдоль этих осей равны нулю. Если пластина намагничена нормально к ее плоскости, то $N_x = N_y = 0$, а $N_z = 4\pi$ и резонансная частота оказывается равной

$$f_{p, \text{пл} \perp} = 2,8 (H_p^e - 4\pi M_s). \quad (276)$$

В случае ориентации поля касательно к поверхности пластины $N_x = 4\pi$, а $N_y = N_z = 0$ и

$$f_{p, \text{пл} \parallel} = 2,8 \sqrt{H_p^e (H_p^e + 4\pi M_s)}. \quad (277)$$

Если два размагничивающих фактора одинаковы, а третий равен нулю, то эллипсоид переходит в бесконечный круглый цилиндр. При поперечном намагничивании $N_x = N_z = 2\pi$, а $N_y = 0$, тогда

$$f_{p, \text{ц} \perp} = 2,8 \sqrt{H_p^e (H_p^e - 2\pi M_s)}. \quad (278)$$

Резонансная частота этого цилиндра, намагниченного вдоль его оси, равна

$$f_{p, \text{ц} \parallel} = 2,8 (H_p^e + 2\pi M_s). \quad (279)$$

Из приведенных формул нетрудно вычислить резонансное поле. Оно максимально для нормально намагниченной пластины, размеры которой в плоскости пластины бесконечно велики по сравнению с ее толщиной,

$$H_{p, \text{пл} \perp}^e = 0,356 f_p + 4\pi M_s. \quad (280)$$

Минимальное значение резонансной напряженности внешнего магнитного поля наблюдается у продольно намагниченного ци-

линдра, высота которого бесконечно велика по сравнению с диаметром,

$$H_{p, \text{д}}^e = 0,356 f_p - 2\pi M_s. \quad (281)$$

При частоте, равной 10^4 МГц, и намагниченности насыщения феррита $4\pi M_s = 2000$ Гс резонансное поле продольно намагниченного бесконечного цилиндра равно 2570 Э, сферы — 3570 Э, а нормально намагниченной бесконечно большой и тонкой пластины — 5570 Э. Как видно, из-за формы тела резонансное поле может изменяться более чем в два раза.

Влияние кристаллографической магнитной анизотропии

При магнитной анизотропии магнитные свойства среды зависят от направления намагничивания относительно осей кристаллографической решетки.

При малых значениях переменной намагниченности эффективное поле анизотропии \vec{H}_A можно выразить при помощи тензора:

$$\vec{H}_A = -\|N_A\| \vec{M}_z. \quad (282)$$

Для учета влияния поля \vec{H}_A на магнитную проницаемость намагниченного феррита следует решить уравнение (242), приняв во внимание формулу (282). В результате для резонансного поля монокристалла получатся выражения вида

$$H_p = \beta + \frac{K_1}{M_s} (C_1 + \Phi_1) + \frac{K_2}{M_s} (C_2 + \Phi_2), \quad (283)$$

где K_1 и K_2 — первая и вторая константы анизотропии; C_1 и C_2 — постоянные; Φ_1 и Φ_2 — функции углов между направлением намагничивания и соответствующими кристаллографическими осями.

Обычно достаточно ограничиться первыми двумя членами формулы (283), так как $|K_1| \gg |K_2|$. Первая константа анизотропии может быть как положительной, так и отрицательной величиной. Следовательно, помимо увеличения или уменьшения значения резонансного поля по сравнению с изотропным ферритом независимо от угловых координат, происходит изменение поля в зависимости ориентации намагничивающего поля относительно кристаллографических осей.

Поликристаллические ферриты состоят из зерен с размерами порядка 10^{-4} — 10^{-3} см, имеющих неправильную форму. Между зернами есть поры, объем которых в зависимости от технологии изготовления феррита колеблется от единиц до 20% и более. Поры и немагнитные включения приводят к расширению резонансной кривой из-за появления размагничивающих полей. Значения намагничивающего поля оказываются различными в разных точках внутри ферритового тела, а, следовательно, в каждом элементарном объеме значение частоты ферромагнитного

резонанса несколько отличается. Расширение резонансной кривой $2\Delta H_p$ пропорционально отношению суммарного объема пор и немагнитных включений v к объему образца V

$$2\Delta H_p = 4\pi M_s \frac{v}{V}. \quad (284)$$

Большинство применяемых на практике ферритовых материалов являются поликристаллическими с хаотическим распределением кристаллографических осей отдельных зерен. Проявление магнитной анизотропии кристаллов зависит от соотношения между величинами H_A и $4\pi M_s$. Рассмотрим два крайних случая. Допустим, эффективное поле анизотропии много меньше намагниченности насыщения, точнее $H_A \ll 4\pi M_s$. Тогда приблизительно поликристаллическое вещество можно считать однородной средой, которая намагничена периодически изменяющимся в пространстве полем. Период соответствует среднему размеру зерна, а амплитуда H_A . Резонансная кривая оказывается достаточно широкой из-за того, что отдельные элементарные объемы резонируют на разных частотах. Дополнительное расширение кривой ферромагнитного резонанса обусловлено возникновением неоднородных типов колебаний намагниченности. В другом крайнем случае при $H_A \gg 4\pi M_s$ можно не учитывать внутренних размагничивающих полей, возникающих на границах зерен. Поэтому каждое зерно в магнитном смысле считается независимым. Для определения резонансной кривой следует просуммировать компоненты тензора магнитной проницаемости зерен по всем ориентациям, которые для нетекстурованного материала равновероятны. В результате получается, что резонансное поле смещается пропорционально отношению K_1/M_s , а кривая ферромагнитного резонанса расширяется и становится несимметричной относительно резонансного поля.

Резонансные кривые ферритов с близкими значениями H_A и $4\pi M_s$ занимают промежуточное положение.

Если технологическая обработка материала происходит в магнитном поле, то вместо равновероятного распределения магнитные моменты зерен могут быть в большей или меньшей степени сориентированными. Такой текстурованный материал по своим магнитным свойствам близок к монокристаллу.

Магнитная проницаемость ферритов при наличии доменов

Если ферритовое тело размагничено или намагничено не до насыщения, то в нем имеется большое количество отдельных объемов, называемых, как известно, доменами, размеры которых и направления намагничивания такие, что суммарная энергия этого тела минимальна.

При намагничивании объем доменов, направление внутреннего поля в которых образует острый угол с внешним намагничиваю-

щим полем, увеличивается за счет других доменов. Стенки доменов перемещаются, как показано на рис. 149. По мере намагничивания возрастает роль процессов вращения, которые вызывают поворот направления внутреннего поля вплоть до его совпадения с внешним полем. При больших значениях намагничивающего поля, близких к насыщению, процессы смещения границ доменов завершаются. Дальнейшее намагничивание происходит благодаря процессам вращения.

На перемещение границы затрачивается определенная энергия. Если ферромагнетик находится в переменном поле, то с возрастанием частоты магнитные потери увеличиваются. В интервале частот, зависящем от возможных энергий границ, возникают резонансные явления, при которых собственные частоты границ совпадают с частотой перемагничивающего поля. Приближенная формула для резонансной частоты границы $f_{p.d.g.}$ имеет вид

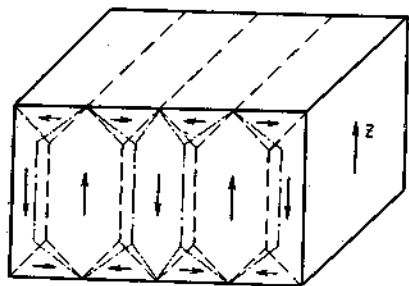


Рис. 149. Доменная структура

$$f_{p.d.g.} = 3,72 M_s^{5/4} \left(\frac{q_0}{K_1} \right)^{1/8} \chi_{110}^{-1/2} l^{-1/4}, \quad (285)$$

где q_0 — постоянная неоднородного обмена; χ_{110} — статическая восприимчивость, равная $\chi_{110} = M_s/H_0$, l — размер образца вдоль легкой оси для монокристаллов или размер зерен для поликристаллического вещества, см.

Из формулы (285) следует, что чем меньше восприимчивость χ_{110} , тем выше частота резонанса доменных границ. Кроме того, значение $f_{p.d.g.}$ существенно зависит от размеров зерен, величина которых в одном и том же образце часто сильно различается. Поэтому полоса частот резонанса доменных границ у поликристаллических веществ велика. Например, значение $f_{p.d.g.}$ поликристаллического иттриевого феррограната, вычисленное по формуле (285), заключено в пределах от 30 до 97 МГц, если размеры зерен изменяются от 10^{-2} до 10^{-4} см соответственно.

Минимальное значение $f_{p.d.g.}$ определяет высокочастотную границу $f_{кр}$ применения феррита как материала с большой магнитной проницаемостью и большим удельным объемным сопротивлением. Хотя величина $f_{кр}$ зависит от специфики использования феррита в конкретном устройстве, принято для общности характеризовать материалы двумя значениями $f_{кр}$. В первом из них $f'_{кр}$ тангенс угла магнитных потерь $\tan \delta_\mu$ достигает величины 0,02, а при втором $f''_{кр} = 0,1$.

Низкие значения критических частот ($f'_{кр}$ обычно составляет доли МГц) и невысокое удельное объемное сопротивление ρ_v (от 10 до 2000 Ом·см) имеют марганец-цинковые ферриты. Зато

у них большая величина начальной магнитной проницаемости μ_n (от 700 до 6000). Никель-цинковые ферриты, являющиеся также магнитномягкими ферромагнетиками, характеризуются меньшей величиной μ_n (примерно от 10 до 2000), но более высокими значениями ρ_v (от 10^8 до 10^7 Ом·см) и $f'_{кр}$ (от долей до 100 МГц и даже выше). Эти магнитномягкие ферриты используются в качестве материала для сердечников катушек индуктивности и трансформаторов, а материалы с высоким значением $f''_{кр}$ — для изготовления ферритовых антенн радиоприемников.

По мере увеличения частоты поля (выше резонанса доменных границ) стенки доменов все меньше отклоняются от своего равновесного положения. Это приводит к уменьшению как вещественной, так и мнимой части магнитной проницаемости феррита. Экспериментальные исследования зависимости μ от частоты показали, что реально существующая картина сложнее, чем та, которая должна соответствовать одному резонансному явлению. Оказалось, что на резонанс доменных границ накладывается естественный ферромагнитный резонанс, полоса частот которого также достаточно широка, но сдвинута в сторону более высоких частот. Естественный ферромагнитный резонанс происходит при совпадении частоты электромагнитного поля с частотой прецессии магнитного момента во внутридоменном поле. Это поле определяется также конфигурацией домена. В монокристаллах это разнообразие еще больше, благодаря чему внутридоменное поле изменяется в весьма широких пределах.

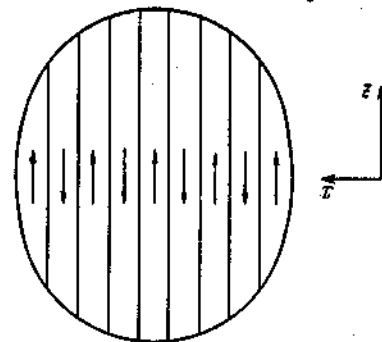


Рис. 150. Сечение ферритового эллипсоида с доменной структурой

Границы спектра естественного ферромагнитного резонанса приближенно можно найти из рассмотрения собственных частот малого эллипсоида, состоящего из доменов, по форме близких к эллипсоидам. Пусть ось z совпадает с направлением намагничивания доменов, а также с одной из главных осей эллипсоида (рис. 150). Тогда

$$\vec{H}_z = \vec{I}_z H_A - \|N\| \vec{I}_z M_s + [\vec{H} - (\|N\| + \|N_d\|) \vec{M}] e^{-i\omega t}, \quad (286)$$

где $\|N\|$ и $\|N_d\|$ — тензоры размагничивающих факторов эллипсоида и домена соответственно, а \vec{I}_z — орт оси z .

Результирующая намагниченность по-прежнему равна

$$\vec{M}_z = \vec{I}_z M_s + \vec{M} e^{-i\omega t}. \quad (287)$$

Подставим в уравнение (242) выражения (286) и (287) и для простоты предположим, что $\eta = 0$. После уже знакомых преобразований получим систему уравнений:

$$\left. \begin{aligned} i \frac{\omega}{\gamma} M_x - [H_A + (N_{dy} + N_y - N_z) M_s] M_y &= -M_s H_y; \\ [H_A + (N_{dx} + N_x - N_z) M_s] M_x + i \frac{\omega}{\gamma} M_y &= M_s H_x. \end{aligned} \right\} \quad (288)$$

Интересно отметить, что величина размагничивающего фактора домена вдоль направления внутреннего поля в уравнения (288) не входит.

Приравняем нулю определитель системы (288) и получим следующую формулу для частоты естественного ферромагнитного резонанса:

$$(\omega/\gamma)_{\text{е. ф. р.}} = \sqrt{[H_A + (N_{dx} + N_x - N_z) M_s][H_A + (N_{dy} + N_y - N_z) M_s]}. \quad (289)$$

Из формулы (289) следует, что максимальная частота естественного ферромагнитного резонанса равна

$$\omega_{\text{е. ф. р. max}} = \gamma(H_A + 4\pi M_s). \quad (290)$$

Максимальная частота получается при $N_z = 0$ и $N_x + N_{dx} = N_y + N_{dy} = 4\pi$. Эти значения компонент тензоров $\|N\|$ и $\|N_d\|$ описывают различные физически возможные случаи.

Значение минимальной частоты, равной

$$\omega_{\text{е. ф. р. min}} = \gamma H_A, \quad (291)$$

следует не только из формулы (289), но и соответствует большому эффективному полю анизотропии, когда можно не учитывать размагничивающих полей на границах зерен. Однако, согласно выражению (289), возможна более низкая частота, но она физически маловероятна ($N_z = N_{dx} = 4\pi$, а $N_x = N_y = N_{dy} = 0$).

Таким образом, область сильной дисперсии, являющаяся результатом совместного действия резонанса доменных границ и естественного ферромагнитного резонанса, занимает широкую полосу частот. Обычно в достаточно широком диапазоне области дисперсии величина μ'' в несколько раз больше μ' и приблизительно обратно пропорциональна частоте. Для иллюстрации на рис. 151 показаны характерные дисперсионные кривые.

Если феррит находится в слабом магнитном поле, величина которого недостаточна для намагничивания до насыщения, то хотя домены существуют, но усредненное значение намагниченности не равно нулю. При распространении в таком феррите электромагнитного поля, частота которого превышает частоту естественного ферромагнитного резонанса, проявляются те свойства

среды, которые свидетельствуют о тензорном характере ее магнитной проницаемости.

Для определения компонент тензора магнитной проницаемости воспользуемся методами статистики. Пусть внешнее намагничивающее поле приложено вдоль оси z . Внутри каждого домена действует эффективное, учитывающее все виды взаимодействия внутреннее поле. Оно характеризуется различным распределением в двух взаимно ортогональных плоскостях. Очевидно, что в плоскости, перпендикулярной оси z , распределение внутрен-

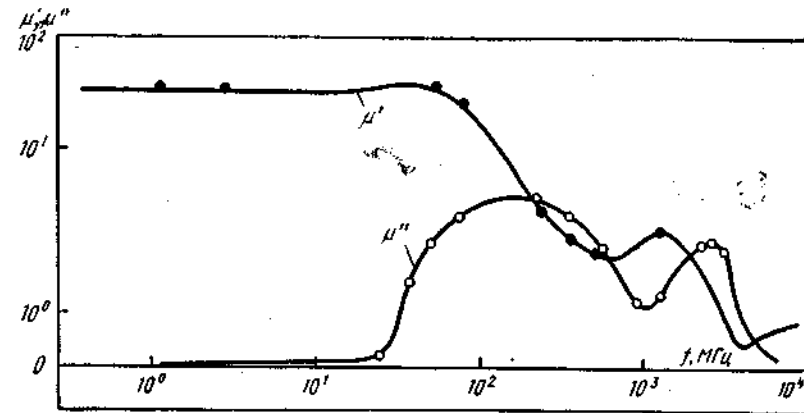


Рис. 151. Магнитная проницаемость размагниченного никелевого СВЧ феррита в широком диапазоне частот

него поля равновероятно. При этом условии тензор магнитной проницаемости имеет обычный вид

$$\|\mu\| = \begin{vmatrix} \mu_1 & -i\mu_2 & 0 \\ i\mu_2 & \mu_1 & 0 \\ 0 & 0 & \mu_3 \end{vmatrix}. \quad (292)$$

В плоскости, содержащей ось z , распределение эффективного внутреннего поля по величине и направлению в соответствии с центральной предельной теоремой близко к нормальному закону. Действительно, число доменов велико, математическое ожидание и дисперсия внутреннего поля конечны, а роль одного домена мала. Вместо намагничивающего поля компоненты тензора магнитной проницаемости ненасыщенного феррита зависят от значения $R = M_c/M_s$, где M_c — усредненная намагниченность, определяемая кривой намагничивания феррита, и отношения эффективного поля анизотропии к величине $4\pi M_0$. В наиболее интересном для практики случае, когда R достаточно велико, но потери из-за естественного ферромагнитного резонанса еще

малы, т. е. величина R заключена в пределах от 0,6 до 0,8, компоненты тензора имеют следующий вид:

$$\left. \begin{aligned} \mu_1 &= 1 - \frac{(4\pi M_s)^2}{\beta^2} \left(1 - R + \frac{H_A}{4\pi M_s} \right) \left[R + \frac{\pi}{4} (1 - R)^2 \right]; \\ \mu_2 &= -\frac{4\pi M_s}{\beta} R; \\ \mu_3 &= 1 - 2 \frac{(4\pi M_s)^2}{\beta^2} \left(1 - R + \frac{H_A}{4\pi M_s} \right) (1 - R) \left[1 - \frac{\pi}{4} (1 - R) \right]. \end{aligned} \right\} \quad (293)$$

Магнитные потери можно учесть при помощи комплексного внутреннего намагничивающего поля по аналогии с формулой (245). Мнимая часть этого поля $\Delta H_{\text{эф}}$ в явном виде не зависит от ширины кривой ферромагнитного резонанса. Из формул (293) следует, что мнимые составляющие компонент тензора магнитной проницаемости равны:

$$\left. \begin{aligned} \mu_1'' &= \frac{\Delta H_{\text{эф}} 4\pi M_s}{\beta^2} \left[R + \frac{\pi}{4} (1 - R)^2 \right]; \\ \mu_2'' &= 0; \\ \mu_3'' &= \frac{\Delta H_{\text{эф}} 8\pi M_s}{\beta^2} (1 - R) \left[1 - \frac{\pi}{4} (1 - R) \right]. \end{aligned} \right\} \quad (294)$$

Для феррита с $4\pi M_s = 2000$ Гс и $H_A = 300$ Э максимальная частота естественного ферромагнитного резонанса равна $f_{\text{е.ф.р.макс}} = 6450$ МГц, а минимальная частота, определяемая формулой (291), составляет 840 МГц.

Параметры некоторых ферритовых материалов различных составов, характеризующие их в СВЧ диапазоне, приведены в табл. 63.

Эти ферриты включены в ОСТ 11П0. 707. 004, куда еще входят более 60 различных ферритовых материалов.

ТАБЛИЦА 63

Параметры некоторых СВЧ ферритовых материалов

| Феррит | $4\pi M_s$, Гс | H_A , Э | ΔH^* , Э | ΔH^{**} , Э | $\Delta H_{\text{эф}}$, Э | R^* | $\text{tg } \delta_c^*$ |
|------------------|-----------------|-----------|------------------|---------------------|----------------------------|-------|-------------------------|
| 3СЧ15, магниевый | 2040 | 290 | 115 | 235 | 15 | 12 | $8 \cdot 10^{-3}$ |
| 4СЧ10, никелевый | 2090 | 450 | 112 | 115 | 40 | 9,5 | $6,6 \cdot 10^{-3}$ |
| 10СЧ6, иттриевый | 1700 | 50 | 20 | 35 | 8 | 13,8 | $1,6 \cdot 10^{-3}$ |
| феррогранат | | | | | | | |
| 40СЧ2, иттриевый | 750 | — | 27,5 | 40 | 12 | 14,1 | $8,1 \cdot 10^{-4}$ |
| феррогранат | | | | | | | |

* Измерено на $\lambda = 10$ см.

** Измерено на $\lambda = 3$ см.

Магнитостатические и спиновые волны

Приведенные выше формулы, относящиеся к колебаниям намагниченности в гиромагнитной среде, получены для однородной прецессии. Это означает, что все прецессирующие элементарные магнитные диполи каждый момент времени параллельны. Однако целесообразно рассмотреть и неоднородную прецессию, различные типы которой являются собственными типами колебаний гиромагнитного образца, наблюдаемые, например, в электромагнитном поле с существенно изменяющейся в пределах этого образца амплитудой. Эти колебания называются магнитостатическими, если для их приближенного описания достаточно уравнений магнитостатики. Спиновыми называются волны, которые, кроме уравнений магнитостатики, определяются обменным взаимодействием, существенным при больших значениях пространственных производных.

Уравнения магнитостатики, являющиеся частным случаем уравнений Максвелла, имеют вид:

$$\text{rot } \vec{H} = 0; \quad (295)$$

$$\text{div } \vec{B} = 0. \quad (296)$$

Из уравнения (295) следует, что поле \vec{H} потенциально, т. е.

$$\vec{H} = \text{grad } \psi, \quad (297)$$

где ψ — магнитостатический потенциал.

При помощи формул (249), (292) и (297) из выражения (296) получим в декартовой системе координат уравнение

$$\mu_1 \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} \right) + \mu_3 \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = 0, \quad (298)$$

которое определяет функцию ψ . Как видно, в него входят только диагональные компоненты тензора магнитной проницаемости.

В самом простом случае для плоской волны, когда $\psi \sim e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)}$, из уравнения (298) следует, что при $\mu_3 = 1$

$$\mu_1 \text{tg}^2 \theta_k + 1 = 0, \quad (299)$$

где θ_k — угол между осью z , вдоль которой приложено намагничивающее поле, и направлением распространения волны $\frac{\sqrt{k_x^2 + k_y^2}}{k_z} = \text{tg } \theta_k$.

Согласно соотношению (299), угол θ_k вещественен, и, следовательно, магнитостатическая волна существует, если $\mu_1 < 0$. Выражения (251) при $\Delta H = 0$ и (299) позволяют установить связь между намагничивающим полем H_{0c} и углом θ_k

$$H_{0c} = -2\pi M_s \sin^2 \theta_k + \sqrt{(2\pi M_s \sin^2 \theta_k)^2 + \beta^2}. \quad (300)$$

Из формулы (300) видно, что магнитостатические волны возможны, если величина H_{0c} удовлетворяет неравенству $H_{0z} < H_{0c} < H_{0z}$.

Полученные результаты для безграничной среды имеют практическое значение при изучении колебаний в образцах с размерами, существенно превышающими длину магнитостатической волны. Если влияние границ на колебания внутри образца велико, то необходимо определить магнитостатический потенциал вне гиромангнитного образца, который в изотропном пространстве удовлетворяет уравнению Лапласа. На поверхности образца функция ϕ должна подчиняться соотношениям, вытекающим из общих граничных условий электродинамики о непрерывности касательных составляющих вектора \vec{H} и нормальных составляющих вектора \vec{B} .

При необходимости учитывать обменное взаимодействие уравнение движения для спиновых волн приобретает вид

$$\frac{\partial \vec{M}_z}{\partial t} = -\gamma [\vec{M}_z, \vec{H}_z] + \gamma H_{обм} a_c^2 \frac{\vec{M}_z \nabla^2 \vec{M}_z}{|\vec{M}_z|}, \quad (301)$$

которое отличается от аналогичного уравнения для однородной прецессии (242) при $\eta = 0$ введением обменного поля $H_{обм}$ (a_c — расстояние между соседними спинами).

2. СВЧ ФЕРРИТОВЫЕ ПРИБОРЫ

Типы ферритовых приборов

Магнитная проницаемость намагниченного феррита, как было показано выше, характеризуется несимметричным тензором, компоненты которого зависят от величины намагничивающего поля. В радиотехнике СВЧ используются как невзаимные свойства феррита, так и возможность немеханического управления величиной эффективной магнитной проницаемости. Исходя из этого, можно СВЧ ферритовые устройства разделить на две группы:

1) приборы с невзаимными характеристиками, выполняющие в основном функции согласующих устройств, например циркуляторы, вентили;

2) электрически управляемые устройства, параметры которых меняются при изменении величины намагничивающего поля или магнитного состояния феррита; к ним относятся ферритовые фазовращатели и фильтры.

В ряде приборов существенны их невзаимные свойства в сочетании с возможностью электрического управления параметрами. Так, электрически управляемые переключатели, изготовленные на основе трех трехканальных циркуляторов, выполняют также функции согласующих устройств. В других приборах с элек-

трически управляемыми характеристиками имеющиеся невзаимные свойства являются нежелательными. Например, в фазовращателях для фазированных антенных решеток с линейно поляризованным излученным полем, если эта решетка используется в качестве приемной и передающей. Следует иметь в виду, что при определенных условиях невзаимность не проявляется.

Любой СВЧ прибор можно представить n -полюсником, т. е. «ящиком» с выходящими из него отрезками волноводных или коаксиальных линий (рис. 152). Предполагается, что в этих линиях существует только один тип волны. В зависимости от числа n и от того, как происходит распространение электромагнитных волн в n -полюснике, приборы выполняют различные функции и соответственно имеют разные названия.

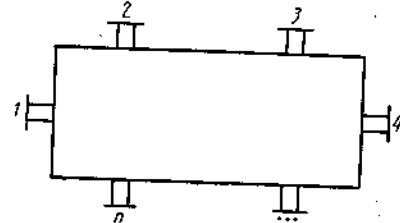


Рис. 152. n -полюсник

Невзаимным СВЧ ферритовым прибором с $n = 2$ является вентиль, у которого при распространении волны от входа 1 к выходу 2 потери малы, а встречная волна испытывает большое затухание. Фазовращатель также имеет два канала: вход и выход. В выходном канале величина сдвига фазы по отношению ко входу изменяется дискретно или непрерывно и зависит от управляющего сигнала. В ферритовых фильтрах обеспечивается распространение волны из первого канала во второй только в узкой полосе частот, положение которой в пределах заданного диапазона может изменяться в зависимости от управляющего сигнала. Вне этой полосы частот ослабление сигнала между линиями 1 и 2 очень велико.

Невзаимным прибором с $n = 3$ является циркулятор. В нем электромагнитная волна распространяется из канала 1 в 2, из 2 в 3, а из 3 снова в 1. В переключателе волна из входа 1 направляется в канал 2 или 3.

Существуют циркуляторы с $n = 4$ и больше.

Для характеристики линейных и пассивных n -полюсников применяются матрицы рассеивания S . Матрица S связывает комплексные амплитуды отраженных волн b_i и падающих a_i в каждом канале i :

$$b = Sa, \quad (302)$$

где S — квадратная матрица; a и b — матрицы-столбцы.

Выражение (302), записанное в матричной форме, может быть представлено в виде суммы

$$b_i = \sum_j S_{ij} a_j$$

Рассмотрим широко используемый Y-циркулятор на симметричных полосковых линиях (рис. 153). В центре соединения центральных проводников линий присоединяются к диску 1, по обе стороны которого симметрично размещены ферритовые диски 2. Внешнее намагничивающее поле ортогонально плоскостям проводников полосковых линий. Оно создается дисковыми магнитами 3 из магнитотвердого материала с большой коэрцитивной силой.

Если ферритовая среда не намагничена, то поступающая на вход 1 волна делится поровну между каналами 2 и 3, а частично

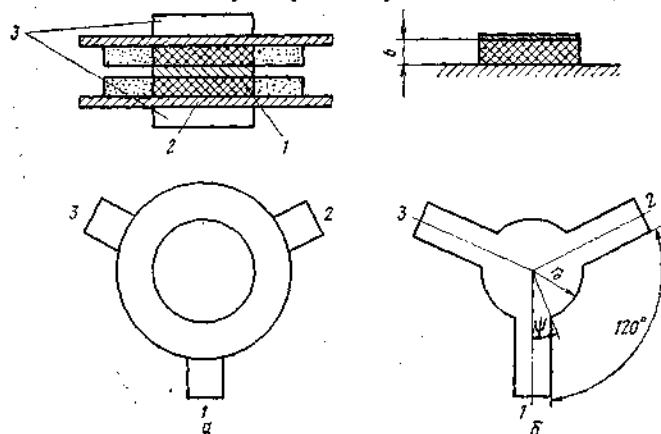


Рис. 153. Y-циркулятор на симметричных полосковых линиях (а) и схема для его расчета (б)

отражается. При соответствующем диаметре ферритового диска, а также величинах диэлектрической проницаемости феррита и тензора магнитной проницаемости фазовые скорости волн, распространяющихся по азимуту во взаимно противоположных направлениях, оказываются в фазе на входе канала 2. В этом случае на входе канала 3 рассматриваемые две волны находятся в противофазе, так что в центре полосковой линии 3 напряженность электрического поля равна нулю. Основной тип волны не возбуждается, а высший, волноводный тип волны не может существовать из-за малых для него размеров поперечного сечения полосковой линии. Различие в фазовых скоростях обусловлено тем, что волны, огибающие ферритовый цилиндр, по-разному взаимодействуют с гиромангнитной средой. Фазовая скорость одной волны в основном определяется диэлектрической проницаемостью феррита, так как направление вращения вектора этой волны противоположно прецессии вектора намагниченности в намагниченном феррите. У встречной волны фазовая скорость больше, поскольку эффективная магнитная проницаемость феррита для волны с вектором \vec{H} , вращающимся в ту же сторону, что и вектор намагничен-

ности, меньше единицы. Эти соображения можно положить в основу расчета Y-циркулятора.

Однако имеется и другой путь. Предположим, что высота ферритового диска b мала по сравнению с длиной волны. Так как диск возбуждается волной типа ТЕМ полосковой линии, у которой поле не зависит в областях между центральным проводником и земляными плоскостями от координаты z , то и электромагнитное поле в феррите также не должно зависеть от z . При этом условии из уравнений Максвелла (254) следует, что напряженность электрического поля имеет единственную составляющую E_z , которая в цилиндрической системе координат удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial^2 E_z}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial E_z}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 E_z}{\partial \varphi^2} + k^2 \epsilon_{\perp} E_z = 0. \quad (307)$$

Магнитное поле имеет составляющие H_r и H_{φ} , определяемые формулами:

$$H_r = \frac{1}{k \mu_{\perp}} \left(1 - \frac{\mu_{\parallel}}{\mu_{\perp}} \right) \frac{\partial E_z}{\partial r} - \frac{i}{k \mu_{\perp}} \frac{1}{r} \frac{\partial E_z}{\partial \varphi}, \quad (308)$$

$$H_{\varphi} = \frac{1}{k \mu_{\perp}} \left(i \frac{\partial E_z}{\partial r} - \frac{\mu_{\parallel}}{\mu_{\perp}} \frac{1}{r} \frac{\partial E_z}{\partial \varphi} \right). \quad (309)$$

Решение уравнения (307) с учетом того, что функция Неймана $N_n(x) \rightarrow \infty$, если $x \rightarrow 0$, имеет вид

$$E_z = \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n J_n(\kappa r) e^{in\varphi}, \quad (310)$$

где $\kappa = k \sqrt{\epsilon_{\perp}}$; C_n — амплитудные коэффициенты.

Составляющая H_{φ} , которая потребуется для удовлетворения граничным условиям, после подстановки выражения (310) в формулу (309) оказывается равной

$$H_{\varphi} = i \sqrt{\frac{\epsilon}{\mu_{\perp}}} \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n \left[J'_n(\kappa r) - \frac{\mu_{\parallel}}{\mu_{\perp}} \frac{n}{\kappa r} J_n(\kappa r) \right] e^{in\varphi}. \quad (311)$$

Предположим, что на цилиндрической поверхности ферритового диска, совпадающей с краем центрального проводника полосковой линии, $H_{\varphi} = 0$ и, таким образом, поток энергии и ток вдоль радиуса равны нулю. На участках этой поверхности, к которым примыкают полосковые линии, H_{φ} постоянно и в зависимости от линии равно $1 - \Gamma$ при $-\psi \leq \varphi \leq \psi$ (Γ — коэффициент отражения) A_2 при $\frac{2\pi}{3} - \psi \leq \varphi \leq \frac{2\pi}{3} + \psi$; A_3 при $-\frac{2\pi}{3} - \psi \leq \varphi \leq -\frac{2\pi}{3} + \psi$.

Функцию H_φ на этой цилиндрической поверхности $r = r_0$ представим рядом Фурье

$$H_\varphi = \sum_{n=-\infty}^{\infty} b_n e^{in\varphi}. \quad (312)$$

Для одиночного П-образного скачка H_φ ($H_\varphi = A$ при $-\psi \leq \varphi \leq \psi$, а вне этого интервала $H_\varphi = 0$) коэффициенты ряда (312) определяются интегралом

$$b_n = \frac{1}{2\pi} \int_{-\psi}^{\psi} A e^{in\varphi} d\varphi,$$

после вычисления которого

$$b_n = \frac{A}{\pi n} \sin n\psi. \quad (313)$$

Формула для b_n при учете остальных двух полосковых линий и выражения (313) приобретает вид:

$$b_n = \frac{\sin n\psi}{\pi n} \left(1 - \Gamma + A_2 e^{i\frac{2\pi n}{3}} + A_3 e^{-i\frac{2\pi n}{3}} \right). \quad (314)$$

Наложение граничных условий на H_φ при $r = r_0$ дает возможность найти коэффициенты

$$C_n = -i \sqrt{\frac{\mu_\perp}{\varepsilon}} \frac{\sin n\psi}{\pi n} \frac{1 - \Gamma + A_2 e^{i\frac{2\pi n}{3}} + A_3 e^{-i\frac{2\pi n}{3}}}{J'_n(\kappa r_0) - \frac{\mu_2}{\mu_1} \frac{n}{\kappa r_0} J_n(\kappa r_0)}. \quad (315)$$

Для идеального циркулятора ($\Gamma = 0$, $A_2 = 1$ и $A_3 = 0$) формула для C_n упрощается:

$$C_n = -i \sqrt{\frac{\mu_\perp}{\varepsilon}} \frac{\sin n\psi}{\pi n} \frac{1 + e^{i\frac{2\pi n}{3}}}{J'_n(\kappa r_0) - \frac{\mu_2}{\mu_1} \frac{n}{\kappa r_0} J_n(\kappa r_0)}. \quad (316)$$

Отсутствие отраженной от входа циркулятора волны означает, что входное сопротивление циркулятора, приближенно равное

$$Z_{вх} = \frac{U}{J} = \frac{bE_z}{2aH_\varphi}, \quad (317)$$

чисто активное и равно волновому сопротивлению подводящей полосковой линии, т. е. $J_n Z_{вх} = 0$, а $\text{Re} Z_{вх} = W$.

Теоретические исследования показывают, что для идеального циркулятора при удовлетворении граничным условиям для азимутальной составляющей напряженности магнитного поля до-

статочно ограничиться в выражении (311) тремя членами с $n = -1$; 0 и 1. В этом случае при $r = r_0$

$$E_z = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{\mu_\perp}{\varepsilon}} \left[-\frac{i\psi}{f_0} + \kappa r_0 \sin \psi \frac{\frac{\mu_2}{\mu_1} \sqrt{3} - if_1}{f_1^2 - \left(\frac{\mu_2}{\mu_1}\right)^2} \right]; \quad (318)$$

$$H_\varphi = \frac{\psi + \sin \psi}{\pi}$$

где $f_i = (\kappa r_0)^i \frac{J'_i(\kappa r_0)}{J_i(\kappa r_0)}$ ($i = 0, 1$).

Равенство нулю мнимой части входного сопротивления с учетом выражений (318) и известного из теории Бесселевых функций соотношения $J'_1(x) = J_0(x)$ означает, что $J'_1(x) = 0$. Отсюда следует, что относительный радиус ферритового диска определяется формулой

$$\frac{r_0}{\lambda} = \frac{0,29}{\sqrt{\varepsilon \mu_\perp}}, \quad (319)$$

так как минимальный корень производной функции Бесселя первого порядка первого рода равен 1,84.

Если выполняется соотношение (319), то формула (317) с учетом выражения (318) и того, что H_φ в рассматриваемой точке равна единице, приобретает вид

$$Z_{вх} = \frac{\kappa r_0 b \mu_\perp \sqrt{3} \sin \psi}{2\pi a \left(-\frac{\mu_2}{\mu_1} \right)}. \quad (320)$$

После очевидных преобразований и умножения на 120π для перехода к размерности Ом входное сопротивление циркулятора оказывается равным

$$Z_{вх} = 326 \frac{b}{\lambda} \frac{\mu_\perp}{\left| \frac{\mu_2}{\mu_1} \right|}. \quad (321)$$

При вычислении входного сопротивления следует учесть краевые эффекты, что приводит к необходимости умножить полученную по формуле (321) величину на 0,77 или на 0,66 соответственно для волнового сопротивления подводящей линии 50 или 75 Ом.

Таким образом, характеристики идеального Y-циркулятора зависят от таких параметров ферритового материала, как диэлектрическая проницаемость ε и величины μ_\perp и μ_2/μ_1 , точнее от $\sqrt{\mu_\perp}$

и $\left| \frac{\mu_2}{\mu_1} \right|$. Эти последние величины, как показывают расчеты для

ненасыщенного феррита и намагниченного до насыщения, мало меняются в широком интервале вокруг значения намагничивающего поля $H_{0м}$, при котором обеспечивается намагничивание ферритового материала до насыщения. Из кривых рис. 154 следует также, что при малом эффективном поле магнитной анизотропии H_A переход от ненасыщенного состояния к насыщенному происходит плавно. При больших значениях H_A плавный переход отсутствует, так как в формулах (251) не учитывается H_A . В Y-циркуляторах сантиметрового диапазона намагничивающее поле близко по величине к $H_{0м}$, поэтому его небольшие отклонения незначительны.

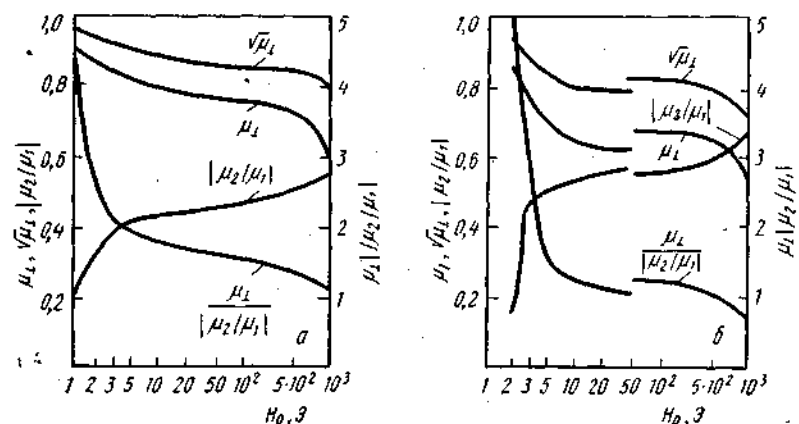


Рис. 154. График для расчета Y-циркуляторов:
а — феррит 10СЧ6; б — феррит 3СЧ15

Это обстоятельство позволяет пренебречь зависимостью внутреннего поля от радиальной координаты, а для расчета внешнего намагничивающего поля пользоваться приближенным значением намагничивающего фактора для диска.

Входное сопротивление Y-циркулятора, предназначенного для работы в широком диапазоне частот, должно иметь близкую к нулю реактивную составляющую при минимальном отклонении активной части от некоторого среднего значения. Такой характер входного сопротивления получается при большем значении намагничивающего поля, чем в идеальном циркуляторе. При расчете широкодиапазонного Y-циркулятора величины, определенные по формулам (319) и (321), уточняются при вычислении на ЭВМ зависимостей коэффициента отражения Γ от частоты ($A_3 \neq 0$) для различных намагничивающих полей. Из этих зависимостей выбирается оптимальная, по которой рассчитывают усредненную по диапазону величину входного сопротивления. Полученное таким образом входное сопротивление оказывается меньше, чем у идеального Y-циркулятора. Оно является исходным для расчета трансформатора сопротивлений. Если трансформатор состоит из одной

ступеньки, длина которой составляет четверть длины волны в среде, то ее волновое сопротивление равно

$$W_T = \sqrt{W Z_{вх}}. \quad (322)$$

Размеры поперечного сечения полосковой линии определяют исходя из найденного значения W_T .

Аналогичным образом Y-циркуляторы могут быть выполнены на несимметричных полосковых линиях. В этом случае диаметр диска в месте соединения трех линий должен быть несколько больше, чем следует из формулы (319), так как замедление электромагнитной волны в несимметричной линии меньше, чем в симметричной, из-за того, что часть энергии распространяется в среде с $\epsilon = \mu = 1$. Для уменьшения поперечного сечения, через которое распространяется электромагнитная волна, в несимметричной полосковой линии используется диэлектрик с достаточно высоким значением ϵ . Чаще в качестве материала для подложек применяется поликор ($\epsilon = 9,6$ и $\text{tg } \delta_e = 10^{-4}$ при частоте 10 ГГц и температуре $+20^\circ\text{C}$). Поликор на 99,8% состоит из Al_2O_3 . При таком значении ϵ важно не допускать воздушных промежутков между поверхностью диэлектрика и проводниками линии. Для этого проводники наносятся на поверхность подложки напылением по тонкопленочной технологии или вжиганием по так называемой толстопленочной технологии. Толщина проводящей пленки в обоих случаях получается почти одинаковой. При тонкопленочной технологии требуется хорошо обработанная поверхность подложки ($\nabla 12$ и выше), а контуры проводников соответствуют требованиям СВЧ устройств. Толстопленочная технология применяется при изготовлении устройств, работающих на частотах, в основном не превышающих 3 ГГц. В случае нанесения проводящих пленок на ферритовую подложку по тонкопленочной технологии требуется для реализации указанной чистоты поверхности обеспечить высокую плотность феррита, близкую к предельной.

Y-циркуляторы на несимметричной полосковой линии могут выполняться в трех вариантах. При одном из них в диэлектрической подложке делается круглое отверстие. В него устанавливается ферритовый диск, на торцовые поверхности которого нанесены проводящие пленки. Соединение их с проводниками согласующих ступенек, размещенных на поверхности диэлектрической подложки, производится обычно привариваемой перемычкой из проволоочной сетки или твердой металлической ленты. С другой стороны подложки для соединения двух проводящих поверхностей применяется металлическое кольцо. Во втором варианте Y-циркулятор вместе с согласующими переходами наносится на ферритовую подложку. В местах соединения с сопредельными схемами, расположенными на диэлектрической подложке, в этом варианте Y-циркулятора имеются две несимметричные полосковые линии с одинаковым волновым сопротивлением, но разными размерами поперечного сечения из-за различия в диэлектрических прони-

цаемостях феррита и диэлектрика. Полосковые проводники Y-циркулятора третьего варианта наносятся на диэлектрическую подложку, а ферритовый диск приклеивается с противоположной стороны (рис. 155). Второй проводник, обычно плоский, в этом случае усложняется из-за цилиндрической поверхности ферритового диска.

Выбор одного из перечисленных вариантов зависит от электромагнитных требований к циркулятору, а также от типа присоединяемых устройств, их конструктивного выполнения и технологических возможностей. При этом следует иметь в виду, что в Y-циркуляторе, выполненном по первому и третьему вариантам, меньше потери, а полоса частот Y-циркулятора третьего варианта тем меньше, чем больше толщина диэлектрика по сравнению с толщиной ферритового диска.

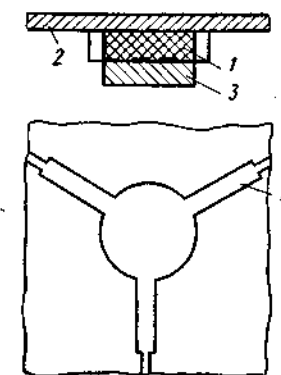


Рис. 155. Двухслойный Y-циркулятор на несимметричных полосковых линиях: 1 — ферритовый диск; 2 — диэлектрическая подложка; 3 — постоянный магнит; 4 — проводящая пленка

Таким образом, для Y-циркуляторов на несимметричных полосковых линиях при частотах, превышающих 1—3 ГГц, требуются специальные ферриты с высокой плотностью и малыми потерями. В настоящее время в этих устройствах, изготавливаемых по тонкопленочной технологии, применяются иттриевые феррогранаты, по составу соответствующие материалам 10СЧ6, 30СЧ3, 40СЧ2 и т. п., но выполненные по особой технологии. В приборах, предназначенных для частот 1—3 ГГц и ниже, используются обычные ферриты, а проводники изготавливаются по толстопленочной технологии или из фольги.

В любом СВЧ устройстве на нерегулярности наряду с отраженной волной основного типа колебаний, на которое рассчитано устройство, возникают другие типы волн.

При помощи дополнительных типов волн удовлетворяются вытекающие из уравнений Максвелла граничные условия на нерегулярности. Например, обеспечивается равенство нулю касательной к поверхности идеального проводника составляющей напряженности электрического поля. В устройствах на прямоугольных волноводах с волной H_{10} на нерегулярностях возникают наряду с отраженной волной H_{10} высшие типы волн. Так как размеры волновода для них меньше критических, то они затухают вблизи нерегулярности. Возникновение высших типов приводит к увеличению потерь электромагнитной энергии основной волны. В приборах на симметричных полосковых линиях наряду с высшими типами волн для симметричной линии при нарушении симметрии возникает квазиплоская волна, которая распространяется между двумя проводящими плоскостями. Эта волна, помимо потерь,

приводит к паразитным связям и нежелательным резонансным явлениям.

В несимметричных полосковых линиях структура электромагнитного поля такова, что подобные волны, свидетельствующие об излучении, появляются на любой нерегулярности. Излучение существенно осложняет разработку приборов на несимметричных полосковых линиях, особенно широкодиапазонных. Для уменьшения потерь на излучение и для подавления паразитных связей устройства на несимметричной полосковой линии помещаются в металлические корпуса, размеры которых определяются отсутствием колебаний в объемных резонаторах, образованных корпусами, в заданном диапазоне частот. Корпус служит также для экранировки устройства от внешних электромагнитных полей и герметизации, защищающей очень тонкие проводники от разрушения из-за внешних воздействий, например влаги, а поверхность подложки — от загрязнения. Чтобы корпус не влиял на основную волну в несимметричной линии,

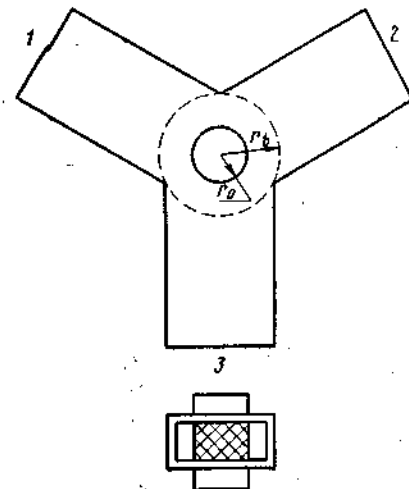


Рис. 156. Волноводный Y-циркулятор: r_0 — радиус ферритового диска; r_1 — радиус условной цилиндрической поверхности, используемой в расчете

между его внутренней поверхностью и поверхностью подложки, на которую нанесены полоски, должен быть воздушный промежуток, составляющий не менее пяти—шести толщин подложки, если ее диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 9,6$.

В радиоаппаратуре СВЧ широко используются Y-циркуляторы на прямоугольных волноводах с волной H_{10} . Волноводный Y-циркулятор представляет собой обычно симметричное соединение трех волноводов в плоскости, в которой лежит вектор \vec{H} волны H_{10} . В центре симметрии расположен ферритовый цилиндр с согласующими диэлектрическими элементами в виде шайбы или пластины. Намагничивающее поле ориентировано вдоль оси ферритового цилиндра.

Теоретический анализ волноводного и рассмотренного Y-циркулятора на симметричной полосковой линии идентичен. Рассмотрим некоторые аспекты расчета волноводного Y-циркулятора с одним ферритовым цилиндром (область $r < r_0$ на рис. 156). Учитывая структуру волны H_{10} в прямоугольных волноводах и регулярность циркулятора вдоль оси z , электромагнитное поле в области $0 < r < r_0$ не должно зависеть от z . При этом напряжен-

ность электрического поля имеет одну составляющую E_z , которая в указанных областях удовлетворяет уравнению (307). На внешней цилиндрической поверхности ($r = r_b$) должны выполняться такие граничные условия, при которых рассматриваемое устройство является циркулятором. Это означает, что во входном и выходном волноводах возбуждается волна H_{10} с примерно одинаковыми амплитудами, но по фазе отличающимися на 180° , а во входном сечении третьего волновода распределение напряженности электрического поля соответствует волне H_{20} . Последняя из-за малых размеров волновода не может в нем распространяться.

Для определения условий реализации оптимального Y-циркулятора требуется численный анализ на ЭВМ получающихся в результате наложения граничных условий соотношений. Однако ориентировочно радиус ферритового цилиндра можно вычислить по формуле

$$\frac{r_0}{\lambda} = \frac{0,35}{\sqrt{\epsilon \mu_1}}, \quad (323)$$

которая аналогична формуле (319).

Таким образом, ферритовый материал в Y-циркуляторе может быть слабо намагничен или находиться в состоянии магнитного насыщения. Рабочий диапазон частот циркулятора с учетом намагничивания феррита и заданного интервала температур обычно располагается между естественным ферромагнитным резонансом и наведенным ферромагнитным резонансом. Это обеспечивает малые магнитные потери, что особенно важно, если циркулятор предназначен для работы на среднем или высоком уровне мощности. Для получения малых потерь необходимо применять материалы с низким значением $\tan \delta_e$, не превышающим $5 \cdot 10^{-3}$. Ширина рабочего диапазона частот циркулятора примерно пропорциональна отношению μ_2/μ_1 и тем больше, чем меньше диэлектрическая проницаемость феррита.

Y-циркуляторы находят разнообразное применение в технике СВЧ. Если к одному выходу Y-циркулятора присоединить согласованную нагрузку, то получится вентиль, выгодно отличающийся от различных типов собственно вентиля тем, что поглощение отраженной энергии происходит не в ферритовом материале, а в специально предназначенной поглощающей нагрузке. Это имеет существенное значение при повышенных уровнях мощности. Кроме того, вентили, выполненные на основе Y-циркуляторов, характеризуются, как правило, меньшим уровнем прямых потерь. К недостаткам этих вентилях следует отнести резкое ухудшение вентиляльных свойств у границ рабочего диапазона частот, а также большую зависимость характеристик от изменения температуры.

Для СВЧ усилителей на туннельных диодах применяются четырехканальные циркуляторы, которые обычно представляют собой последовательное соединение двух Y-циркуляторов. В мно-

гокаскадных усилителях перспективно последовательное соединение требуемого числа Y-циркуляторов. При этом существенное значение приобретает обеспечение их идентичности. В противном случае полоса всего устройства в целом окажется существенно уже, чем рабочий диапазон частот одного Y-циркулятора. В принципе имеются и так называемые X-циркуляторы, но их параметры хуже, чем сдвоенных Y-циркуляторов, поэтому X-циркуляторы редко используются.

Фазовые циркуляторы

Фазовые циркуляторы, выполняемые на прямоугольных волноводах с волной H_{10} , имеют несколько разновидностей. Рассмотрим наиболее распространенный тип фазового циркулятора (рис. 157), который состоит из свернутого двойного волноводного тройника 1 ферритовой секции 2 и щелевого моста 3. Двойной тройник (рис. 158) представляет собой сочетание двух тройников, один из

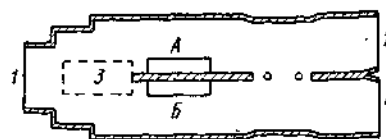


Рис. 157. Фазовый циркулятор

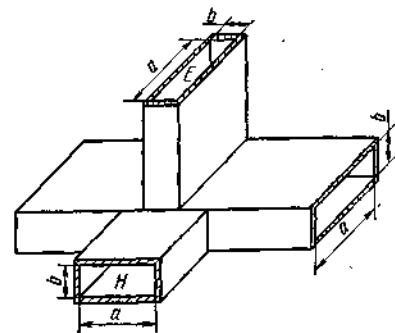


Рис. 158. Двойной волноводный тройник

них, является тройником в плоскости вектора \vec{H} , а другой — в плоскости вектора \vec{E} поля волны H_{10} . В двойном тройнике электромагнитная волна H_{10} , распространяющаяся в H -плече, возбуждает в боковых волноводах две синфазные волны одинаковой амплитуды. Связь между E и H плечами отсутствует. Если источник электромагнитной энергии подключен к E -плечу, то в боковых волноводах возникают противофазные волны равной амплитуды. Щелевой мост состоит из двух прямоугольных волноводов, связь между которыми осуществляется через прямоугольное отверстие в общей стенке (рис. 159). Ширина каждого волновода в месте расположения отверстия уменьшена, чтобы не возбуждалась волна H_{30} . Для согласования в отверстии связи симметрично установлены два металлических штыря. При появлении волны H_{10} на одном из входов щелевого моста в противоположных волноводах возникают две волны одинаковой амплитуды, но отличающиеся по фазе на 90° . В смежном с входным волноводе волна H_{10} не возбуждается.

В каждом из двух отрезков волноводов между двойным тройником и щелевым мостом, конструктивно объединенных в один элемент — ферритовую секцию, симметрично установлены одинаковые ферритовые пластинки. Волновод с поперечно намагничен-

ной пластинкой (рис. 160) является невзаимным. Поэтому синфазные волны на входе волноводов *A* и *B* (см. рис. 157) после прохождения ферритовой секции оказываются сдвинутыми по фазе на некоторую величину. Если эта величина равна 90° , то устройство, показанное на рис. 157, является циркулятором. Действительно, при подключении источника электромагнитных колебаний к входу 1 циркулятора в волноводах *A* и *B* за ферритовыми пластинками перед щелевым мостом возникнут волны с одинаковыми амплитудами, но сдвинутые по фазе на 90° . После щелевого моста в одном из выходов (2 или 4) в зависимости от знака сдвига фазы в ферритовой секции волны, прошедшие волноводы *A* и *B*, ока-

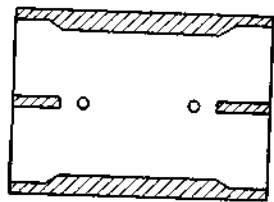


Рис. 159. Щелевой мост

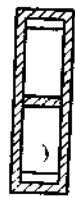


Рис. 160. Поперечное сечение волновода ферритовой секции δ ; b — размеры образца феррита

жутся в фазе, а в другом — в противофазе. Если знак таков, что энергия из входа 1 попадает в волновод 2, то из входа 2 она распространяется в плечо 3, из 3 — в 4, а из плеча 4 снова в 1.

Для исследования электромагнитных волн в волноводе с ферритовой пластинкой (см. рис. 160) воспользуемся методом частных областей. Суть метода заключается в том, что рассматриваемое пространство, в котором распространяются электромагнитные волны, разделяется на области так, чтобы в каждой области среда была однородной. Далее из волнового уравнения для монохроматических колебаний (уравнение Гельмгольца) в той системе координат, в которой координатные поверхности совпадают с границами областей, определяется электромагнитное поле в каждой области. На всех границах раздела накладываются граничные условия, требующие при отсутствии поверхностных токов и зарядов непрерывности касательных к границе составляющих векторов \vec{E} и \vec{H} и нормальных составляющих векторов \vec{D} и \vec{B} . В результате получается однородная система уравнений, так как не учитывается возбуждение. Число уравнений системы зависит от количества границ. Из математики известно, что однородная система уравнений имеет ненулевое решение только в случае, если ее определитель равен нулю. Выполнение этого условия приводит к характеристическому уравнению, из которого можно вычислить постоянную распространения.

Для приближенного расчета целесообразно увеличить высоту ферритовой пластинки с тем, чтобы она равнялась высоте прямоугольного волновода (рис. 161). Это существенно упрощает реше-

ние задачи, так как сокращается число границ. Однако качественное влияние отдельных параметров феррита на постоянную распространения волны типа H_{10} в этом волноводе такое же, как в волноводе, применяемом в циркуляторе, особенно, если ферритовая пластинка в последнем симметрична относительно плоскости $z = b/2$. Так как волновод, показанный на рис. 160, возбуждается полым волноводом с волной H_{10} , то и в упрощенном волноводе (см. рис. 161) следует рассматривать электромагнитные колебания, не зависящие от z .

Число областей в волноводе с ферритовой пластинкой у боковой стенки равно 2. Внутри ферритовой пластинки ($-\delta \leq x \leq 0$), намагниченной вдоль оси z , составляющая напряженности электрического поля E_z удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial^2 E_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E_z}{\partial y^2} + k^2 \epsilon \mu_{\perp} E_z = 0, \quad (324)$$

которое получается из уравнений Максвелла (254) аналогично уравнению (259).

Решим уравнение (324) методом разделения переменных, согласно которому неизвестная функция E_z равна произведению

$$E_z = XY, \quad (325)$$

где X является функцией только x , а Y — только переменной y .

После подстановки выражения (325) в уравнение (324) и деления на функцию XY получим

$$\frac{X''}{X} + \frac{Y''}{Y} + k^2 \epsilon \mu_{\perp} = 0. \quad (326)$$

В уравнении (326) переменные X и Y могут принимать любые значения, относящиеся к рассматриваемой области. Поэтому каждый член уравнения (326) должен быть постоянным. Перепишем его следующим образом:

$$\frac{X''}{X} = -\frac{Y''}{Y} - k^2 \epsilon \mu_{\perp} = -g^2,$$

где постоянная g называется собственным значением.

Таким образом, уравнение (326) распадается на два дифференциальных уравнения:

$$X'' + g^2 X = 0; \quad (327)$$

$$Y'' + (k^2 \epsilon \mu_{\perp} - g^2) Y = 0. \quad (328)$$

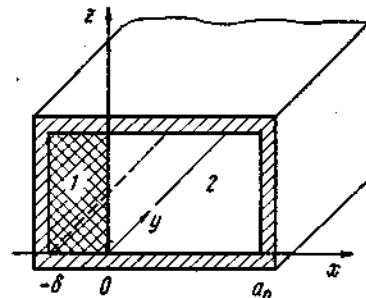


Рис. 161. Поперечное сечение прямоугольного волновода с ферритовой пластинкой: 1 — феррит; 2 — полая часть волновода

Решение уравнения (327) удобно записать в виде

$$X = A_1 \sin g(x + \delta) + A_2 \cos g(x + \delta), \quad (329)$$

так как эта форма позволяет проще удовлетворить граничному условию для тангенциальной составляющей напряженности электрического поля на стенке волновода ($x = -\delta$), которая для простоты обычно считается идеально проводящей. Применительно к функции X это означает, что $A_2 = 0$.

Решение уравнения (328) целесообразно представить суммой экспоненциальных функций. Ограничиваясь волной, распространяющейся вдоль положительного направления оси y , получим

$$Y = e^{ihy}. \quad (330)$$

Здесь h — постоянная распространения — равна

$$h = \sqrt{k^2 \epsilon \mu_{\perp} - g^2}. \quad (331)$$

После подстановки выражений (329) при $A_2 = 0$ и (330) в (325) найдем искомую напряженность электрического поля

$$E_{z1} = A_1 e^{ihy} \sin g(x + \delta). \quad (332)$$

Так как в рассматриваемом волноводе электромагнитное поле не зависит от z и вследствие равенства нулю касательных к идеально проводящим стенкам составляющих напряженности электрического поля $E_x = E_y = 0$.

Напряженность магнитного поля имеет две составляющие, которые в феррите определяются формулами

$$\left. \begin{aligned} H_x &= \frac{1}{ik\mu_{\perp}} \left(\frac{\partial E_z}{\partial y} - i \frac{\mu_2}{\mu_1} \frac{\partial E_z}{\partial x} \right); \\ H_y &= \frac{i}{k\mu_{\perp}} \left(\frac{\partial E_z}{\partial x} + i \frac{\mu_2}{\mu_1} \frac{\partial E_z}{\partial y} \right). \end{aligned} \right\} \quad (333)$$

Аналогично из уравнения (324) при $\epsilon = \mu = 1$ найдем напряженность электрического поля во второй области ($0 \leq x \leq a_0$). Принимая во внимание граничное условие $E_z(a_0) = 0$, получим

$$E_{z2} = A_0 e^{ihy} \sin g_0(x - a_0), \quad (334)$$

где $g_0 = \sqrt{k^2 - h^2}$.

На границе между областями ($x = 0$) касательные составляющие векторов \vec{E} и \vec{H} должны быть непрерывны

$$E_{z1} = E_{z2}; \quad H_{y1} = H_{y2}. \quad (335)$$

Из соответствующей формулы (333) найдем требуемые составляющие напряженности магнитного поля:

$$\left. \begin{aligned} H_{y1} &= \frac{iA_1}{k\mu_{\perp}} \left[g \cos g(x + \delta) - \frac{\mu_2}{\mu_1} h \sin g(x + \delta) \right]; \\ H_{y2} &= \frac{ig_0}{k} A_0 \cos g_0(x - a_0). \end{aligned} \right\} \quad (336)$$

Накладывая на функции (332), (334) и (336) граничные условия (335), получим следующую систему уравнений:

$$\left. \begin{aligned} A_1 \sin g\delta + A_0 \sin g_0 a_0 &= 0; \\ A_1 \frac{1}{\mu_{\perp}} \left(g \cos g\delta - \frac{\mu_2}{\mu_1} h \sin g\delta \right) - A_0 g_0 \cos g_0 a_0 &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (337)$$

Так как система (337) однородная, то для получения нетривиального решения ее определитель, составленный относительно неизвестных коэффициентов A_0 и A_1 , должен равняться нулю. Это требование приводит к уравнению

$$\left(\mu_{\perp} g_0 - \frac{\mu_2}{\mu_1} h \operatorname{tg} g_0 a_0 \right) \operatorname{tg} g\delta + g \operatorname{tg} g_0 a_0 = 0, \quad (338)$$

которое называется характеристическим.

Уравнение (338) является трансцендентным, так как неизвестная величина h входит в аргумент тригонометрических функций.

Величина постоянной распространения, как следует из уравнения (338), зависит от множителя $\mu_2 h$. Знак этого множителя определяется как направлением распространения волны, так и направлением намагничивания. Таким образом, рассматриваемый волновод является невзаимным. Невзаимные свойства, очевидно, тем существеннее проявляются, чем больше отношение μ_2/μ_1 .

Если входящие в уравнение (338) величины ϵ , μ_1 и μ_2 действительные, т. е. потери не учитываются, то постоянная распространения вещественна для распространяющихся волн и чисто мнимая для нераспространяющихся. Для исследования электромагнитного поля при наличии диэлектрических и магнитных потерь в уравнение (338) необходимо подставить комплексные значения ϵ , μ_1 и μ_2 . Постоянная распространения оказывается комплексной величиной $h = h' + ih''$, при этом погонное затухание амплитуды электромагнитной волны (дБ) равно $8,68h''$.

В зависимости от направления распространения или знака намагничивающего поля в волноводе с ферритовой пластинкой возможна одна из двух разновидностей волн типа H_{10} . Одна из этих волн по величине h и структуре поля близка к волне типа H_{10} в том же волноводе, но с диэлектрической пластинкой с теми же значениями ϵ и δ . Это объясняется тем, что напряженность магнитного поля волны H_{10} в полой волноводе такова, что с одной стороны от плоскости симметрии, перпендикулярной оси x , вектор вращается в одну сторону, а с другой — в противоположную. При наличии диэлектрической пластинки поле становится несимметричным. Направление прецессии вектора намагничивающего поля в соответствии с уравнением (242) определяется знаком намагничивающего поля. Ферритовая пластинка по своему влиянию на волну типа H_{10} близка к диэлектрической, если направления вращения векторов \vec{H} и \vec{M} в ней взаимно противоположны. Для встречной волны направления вращения вектора напряженности

магнитного поля и прецессии вектора намагниченности совпадают, поэтому между ними наблюдается сильное взаимодействие. Эффективная магнитная проницаемость оказывается меньше, а фазовая скорость волны больше, чем в предыдущем случае. Разность между значениями постоянной распространения этих волн называется дифференциальной фазовой постоянной Δh .

Таким образом, из уравнения (338) можно вычислить при помощи ЭВМ постоянные распространения прямой и обратной волн типа H_{10} , а также дифференциальную фазовую постоянную как функции частоты, параметров феррита, включая значение намагничивающего поля, толщины ферритовой пластинки и ширины волновода. В зависимости от требований можно определить оптимальные соотношения между перечисленными величинами. Например, сформулировать условия, при которых дифференциальная фазовая постоянная максимальна или ее изменения минимальны в заданном диапазоне частот. При реализации первого условия обеспечивается малогабаритность циркулятора, а во втором случае — его широкополосность.

Фазовые циркуляторы были одними из первых СВЧ ферритовых приборов. Появившиеся позднее Y-циркуляторы в ряде случаев заменили фазовые циркуляторы, которые теперь в основном используются на высоком уровне мощности.

Резонансные вентили

Вентили — это невзаимные СВЧ ферритовые приборы, у которых затухание электромагнитной волны, распространяющейся в одном направлении, существенно больше, чем у встречной волны. В резонансных вентилях поглощение энергии происходит в ферритовой пластинке, намагничивающее поле внутри которой соответствует поперечному ферромагнитному резонансу.

Для согласования в волноводных трактах применяются волноводные вентили. В коаксиальных трактах используются вентили на полосковых или коаксиальных линиях с коаксиальными разъемами.

В волноводном резонансном вентиле невзаимность обеспечивается различием в структуре электромагнитной волны, распространяющейся в прямом и обратном направлении вдоль прямоугольного волновода с поперечно намагниченной ферритовой пластинкой. В полном прямоугольном волноводе с волной H_{10}

имеется сечение, в котором вектор \vec{H} поляризован по кругу, т. е. вращается с частотой поля, не меняя своей величины. Координата этого сечения определяется равенством модулей продольной и поперечной составляющих напряженности магнитного поля. Оказывается, что имеется два сечения круговой поляризации вектора \vec{H} и расположены они на расстоянии около $a/4$ от боковых стенок волновода. С одной стороны от оси волновода вектор \vec{H} вращается в одном направлении, а с другой — в противоположном. При перемене направления распространения на обратное

вектор \vec{H} в данном сечении также вращается в противоположную сторону. Допустим, что помещенная в указанное сечение тонкая ферритовая пластинка, намагниченная вдоль вектора \vec{E} , существенно искажает поле в волноводе. Если направление вращения вектора напряженности магнитного поля внутри пластинки совпадает с направлением прецессии вектора намагниченности, а частота поля равна частоте прецессии, то энергия электромагнитной волны интенсивно поглощается в феррите. У встречной волны направления вращения векторов \vec{H} и \vec{M} , взаимно противоположны, поэтому взаимодействие между ними отсутствует и затухания волны не происходит.

Внутреннее намагничивающее поле, при котором поглощение максимально, равно H_{02} . Оно соответствует частоте поперечного ферромагнитного резонанса.

При учете диэлектрической проницаемости феррита, составляющей для большинства материалов от 9 до 14 и используемой на практике толщины δ , оптимальное местоположение ферритовой пластинки оказывается смещенным ближе к узкой стенке волновода.

Для эффективного поглощения электромагнитной энергии в диапазоне частот необходимо стабилизировать оптимальную структуру поля в феррите при надлежащей концентрации энергии в нем. С указанной целью между узкой стенкой волновода и ферритовой пластинкой располагается диэлектрическая пластина с $\epsilon > \epsilon_f$ (рис. 162). Она служит также конструктивным элементом для крепления в волноводе ферритовой пластинки. Экспериментальные исследования показали, что отношение постоянной затухания поглощаемой волны к постоянной затухания прямой волны, которое называется вентильным отношением, максимально при $b_1/b = 0,6 \div 0,65$, т. е. между ферритовой пластинкой и широкими стенками волновода имеются зазоры.

Оптимальные размеры поперечного сечения вентильного и параметры материалов определяются в результате решения граничной задачи для идеализированного волновода, показанного на рис. 162. При помощи метода частичных областей можно найти характеристическое уравнение, которое из-за наличия диэлектрической пластины оказывается несколько сложнее уравнения (338). Для расчета резонансного вентильного принципиально важно учесть магнитные потери, т. е. воспользоваться комплексными компонентами тензора магнитной проницаемости для намагниченного до насыщения феррита (252). Это существенно усложняет вычисления даже более простого уравнения (338). Например, в области ферро-

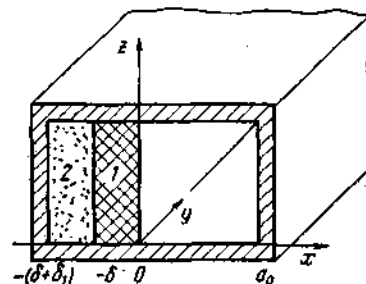


Рис. 162. Поперечное сечение волновода с ферритовой (1) и диэлектрической (2) пластинами

магнитного резонанса при достаточно толстой ферритовой пластинке уравнение (338) имеет вместо одного два решения, используя которые невозможно определить затухание реально существующей основной электромагнитной волны.

Комплексная постоянная распространения зависит от большого числа параметров, поэтому при расчете вентилей целесообразно часть из них найти на основании физических соображений и результатов общего анализа характеристического уравнения. Затухание необыкновенной волны приближенно пропорционально корню квадратному из отношения намагниченности насыщения к ширине кривой ферромагнитного резонанса, как это следует из формул (267). При максимальном значении намагниченности M_s должно обеспечиваться намагничивание феррита до насыщения резонансным магнитным полем. В противном случае существенно увеличиваются магнитные потери прямой волны, так как в ненасыщенном феррите часть доменов, пусть даже небольшая, оказывается намагниченной в неблагоприятном направлении. У большинства ферритов намагниченность насыщения при уменьшении температуры увеличивается, поэтому необходимо обеспечить состояние магнитного насыщения при минимальной рабочей температуре вентилей. Этими соображениями в части величин $4\pi M$ и ΔH в сочетании с тривиальным требованием малости диэлектрических потерь, принимая во внимание их поведение в заданном интервале температур, руководствуются при выборе ферритового материала для резонансного вентилей. Таким образом, диэлектрическая проницаемость феррита оказывается заданной, а материал диэлектрической пластины должен характеризоваться малыми потерями на СВЧ ($\operatorname{tg} \delta_s < 10^{-4}$) и достаточной величиной ϵ .

Ширина волновода и толщина пластин определяются из вариантов расчета постоянной распространения. При этом следует иметь в виду, что общая толщина феррита и диэлектрика, а также ширина волновода ограничиваются появлением высших типов волн в заданном диапазоне частот. Первой возникает волна типа H_{20} на максимальной частоте. Теоретическое исследование волновода, показанного на рис. 162, позволило установить, что обратные потери максимальны при одной толщине диэлектрической пластины, а для минимума прямых потерь требуется другая толщина. Максимальное вентиляльное отношение получается при условиях, приближенно соответствующих минимуму прямых потерь. При отклонениях, даже значительных, величины намагничивающего поля от резонансного значения местоположение ферритовой пластинки в волноводе как при максимуме обратных потерь, так и при минимуме прямых не меняется. Приближенное максимальное значение вентиляльного отношения, если не учитывать диэлектрические потери, имеет вид:

$$B_{\max} = 0,51 (f_p / \Delta H)^2, \quad (339)$$

где f_p — резонансное значение частоты, МГц.

Зависимость погонных обратных потерь (h'') от величины намагничивающего поля, выраженного через резонансную частоту f_p и частоту электромагнитных колебаний, приближенно описывает функция

$$h''(f_1, f_p) = \frac{\alpha_1}{\sqrt{1 + \alpha_2 \left(\frac{f - f_p}{f_p} \right)^2}}. \quad (340)$$

Здесь α_1 и α_2 — коэффициенты, зависящие от прочих величин, входящих в характеристическое уравнение, которые для каждого конкретного вентиля постоянны.

Функцию (340) можно определить как на основании расчетов, аппроксимируя семейство резонансных кривых, так и из эксперимента. В последнем случае вентиль должен быть близким к оптимальному. Это означает, что прямые потери малы, вентильное отношение велико, а максимум огибающей семейства кривых $h''(f)$ для различных значений намагничивающего поля приходится на середину заданного диапазона.

При однородном намагничивающем поле обратное затухание вентиля существенно изменяется в диапазоне частот, особенно если вентиль выполнен на ферритовом материале с малым значением ΔH . Поэтому в вентилях (во всяком случае широкодиапазонных) целесообразно ферритовую пластинку намагничивать неравномерно вдоль ее длины. Тогда в каждом элементе длины ферритовой пластины поперечный ферромагнитный резонанс происходит на разных частотах, принадлежащих требуемому диапазону. Учитывая естественный спад магнитного поля к краям зазора обычных магнитных систем, наибольшее поле, соответствующее максимальной частоте, следует реализовать в центре пластины. Тогда по направлению к концам ферритовой пластинки поле будет симметрично уменьшаться. Требуемое распределение намагничивающего поля описывается функцией $I(f_p)$, которая удовлетворяет интегральному уравнению Фредгольма первого рода

$$\int_{f_{\min}}^{f_{\max}} h''(f_1, f_p) l(f_p) df_p = D, \quad (341)$$

где D — заданное значение обратного затухания в вентиле.

В случае дискретного изменения намагничивающего поля интегральное уравнение (341) преобразуется в следующую систему уравнений:

[illegible]

Каждое уравнение системы (342) относится к одной из частот диапазона. Величина $h''(f_i, f_{pi})$ является погонным затуханием на частоте f_i , если феррит намагничен таким полем, при котором поперечный ферромагнитный резонанс происходит на частоте f_{pi} . Число уравнений n равно числу выбранных дискретных значений поля. Чем меньше n , тем большее получается отклонение обратного затухания в вентиле от его среднего значения.

Система уравнений (342) однозначно определяет неизвестные величины $l(f_{pi})$, которые являются длинами участков ферритовой пластины, соответствующих резонансной частоте f_{pi} . Общая длина вентилей равна сумме

$$L_a = \sum_{i=1}^n l(f_{pi})$$

или при непрерывном изменении намагничивающего поля интегралу

$$L = \int_{f_{min}}^{f_{max}} l(f_p) df_p,$$

причем $L_a > L$.

Распределение напряженности намагничивающего поля вдоль длины вентилей, выраженное через резонансную частоту f_p , равно

$$L(f_p) = \int_{f_{min}}^{f_p} l(f_p) df_p. \quad (343)$$

Найденное распределение поля в зазоре магнитной системы на практике получается путем изменения межполюсного зазора благодаря надлежащей конфигурации полюсных наконечников. Например, там, где воздушный зазор между полюсами магнитной системы минимален, магнитное поле имеет максимальную напряженность.

Внешнее магнитное поле H_{oc} в случае намагниченной до насыщения ферритовой пластинки, поперечные размеры которой малы по сравнению с ее длиной, выражается через внутреннее поле H_0 формулой

$$H_{oc} = \sqrt{H_0^2 + \left(\frac{N_x M_s}{2}\right)^2} - \frac{3N_x - 8\pi}{2} M_s, \quad (344)$$

где N_x — размагничивающий фактор пластины в направлении, нормальном к узким стенкам волновода.

Согласование собственно вентилей с трактом, т. е. согласование феррито-диэлектрической пластины, обеспечивается плавными или ступенчатыми переходами.

Резонансные вентили с коаксиальными выходами обычно выполняются на симметричной полосковой линии. Диэлектрическая

пластина в этих вентилеях играет значительно более важную роль, чем в волноводных вентилеях. Благодаря ей основная волна полосковой линии, волна ТЕМ, превращается в поверхностную H -волну, поле которой в плоскости, перпендикулярной вектору \vec{E} , поляризовано по эллипсу. Такая структура поля позволяет получить невзаимные значения затухания.

Теоретическое исследование полоскового вентилей осложнено трудно учитываемым искажением поля на краях центрального проводника. Приближенный анализ проводится на волноводе, который отличается от показанного на рис. 162 тем, что при $x = -(\delta + \delta_1)$ и $x = a_0$ тангенциальная составляющая магнитного поля равна нулю, т. е. при указанных значениях x имеется не электрическая, а «магнитная» стенка. Для учета краевого эффекта расстояние между двумя магнитными стенками должно быть больше, чем ширина центрального проводника полосковой линии. Резонансные кривые полоскового вентилей можно также аппроксимировать функцией (340) и для расчета распределения намагничивающего поля использовать выражения (341—344).

Полосковые резонансные вентили применяются в очень широком диапазоне частот. Их низкочастотная граница определяется намагниченностью насыщения феррита, т. е. возможность намагнитить ферритовый материал до насыщения резонансным полем является условием реализации вентилей. Максимальная частота совпадает с частотой, до которой применяются симметричные полосковые линии.

Вентили на смещении поля

Исследования прямоугольного волновода с поперечно намагниченной ферритовой пластинкой (см. рис. 161) показали, что наряду с изменением величины постоянной распространения при перемене направления распространения существенно видоизменяется и структура электромагнитного поля. При $\mu_{\perp} < 0$ поле волны, активно взаимодействующей с ферритом, вытесняется в полую часть волновода, а поле встречной волны оказывается таким же, как если бы вместо ферритовой была диэлектрическая пластина с примерно тем же значением ϵ . Если в волноводе имеется еще диэлектрическая пластина (см. рис. 162), то при $\mu_{\perp} < 0$ и оптимальных толщинах пластин на внешней поверхности феррита напряженность электрического поля волны, которая сильно взаимодействует с гиромангнитной средой, близка к нулю. На встречную волну, направление вращения вектора \vec{H} которой противоположно прецессии вектора \vec{M}_s , гиромангнитные свойства среды практически не влияют. Электрическое поле этой волны на той же поверхности ($x = 0$) максимально. Структура поля очень напоминает поверхностную H -волну. Таким образом, если на поверхность феррита нанести поглощающую пленку, поверхностная волна ис-

пытывала бы сильное поглощение, а волна, взаимодействующая с гиромангнитной средой, распространялась бы практически без затухания.

Эти приборы более узкополосные, чем резонансные вентили. Однако требуемое намагничивающее поле в них меньше ($H_0 > H_{01}$), поэтому магнитная система имеет меньшую массу.

Применяемый феррит должен характеризоваться малыми значениями ΔH и слабой зависимостью M_s от температуры. Для уменьшения потерь существенна малая величина $\operatorname{tg} \delta_e$.

Смещение поля наблюдается и в заполненной ферритом полосковой линии, симметричной и несимметричной. Намагничивающее поле ориентировано так же, как и в волноводном устройстве, нормально к плоскостям проводников полосковой линии, а величина его достаточна для выполнения условия $\mu_{\perp} < 0$. Отличие от волноводного вентиля заключается в том, что максимум электрического поля волны, распространяющейся в одном направлении, находится на одном краю полосковой линии, а поле встречной волны — на другом. По мере удаления от края напряженность поля существенно ослабевает, поэтому эти волны можно назвать краевыми. Очевидно, что разделение потоков мощности краевых волн происходит при достаточной ширине полоска. Для реализации вентиля надлежит обеспечить затухание одной волны, не препятствуя распространению встречной волны. Например, можно установить вдоль одного края полосковой линии проводящую стенку, замыкающую ее проводники. Эта стенка препятствует существованию одной из краевых волн. Можно увеличить затухание одной краевой волны при помощи объемного или пленочного поглощающего материала. Перспективным является сочетание закорачивающей стенки с поглощающими материалами.

Для приближенного исследования достаточно рассмотреть волновод, показанный на рис. 161, не конкретизируя поле в области 2. Для этого, если учесть отсутствие излучения вдоль оси x и продольного тока вне центрального проводника, при $x = 0$ тангенциальная составляющая напряженности магнитного поля должна равняться нулю $H_y = 0$. Это условие совместно с первым выражением (336) и означает, что постоянная распространения удовлетворяет уравнению

$$-\frac{\mu_2}{\mu_1} h \sin g\delta + g \cos g\delta = 0. \quad (345)$$

При анализе уравнения (345) надлежит принять во внимание потери, поэтому вычисленное комплексное значение h затухающей волны, поле которой в основном сосредоточено внутри области 1, достаточно точное. Однако о встречной краевой волне уравнение (345) дает только качественную информацию, так как использованное граничное условие при $x = 0$ не учитывает краевые эффекты, существенные для волны с максимальным потоком мощности вблизи сечения с $x = 0$. Кроме того, наличие потерь

в феррите означает, что поток мощности через упомянутое сечение отличен от нуля, а при этом и $H_y \neq 0$.

Из уравнения (345) следует, что диапазон частот, в котором вентиляционное отношение велико, снизу ограничен частотой, соответствующей $\mu_{\perp} = 0$, а сверху — потерями из-за ферромагнитного резонанса.

Для расширения рабочего диапазона намагничивающее поле делается неравномерным вдоль оси x так, что его наибольшее значение приходится на закороченный край линии ($x = -\delta$).

Вентили на краевой волне являются очень широкодиапазонными устройствами, причем вне рабочего диапазона характеристики вентиля ухудшаются плавно. Этим они выгодно отличаются от вентиля на основе Y-циркуляторов, параметры которых резко изменяются вблизи граничных частот диапазона. К недостаткам вентиля на краевой волне следует отнести большие потери, чем в Y-циркуляторах с тем же рабочим диапазоном частот.

Вентили на краевой волне выполняются как на симметричных, так и на несимметричных полосковых линиях. Последние в сантиметровом диапазоне изготавливаются на ферритовых платах с высокой плотностью, на которые проводники наносятся по тонкопленочной технологии.

Для намагничивания плат, которые имеют большой размагничивающий фактор, перспективны самарий-кобальтовые магниты, характеризующиеся большой коэрцитивной силой.

Фазовращатели

Ферритовые фазовращатели предназначены для быстрого, электрически управляемого изменения фазы распространяющейся волны. В них используется зависимость эффективной магнитной проницаемости от величины намагничивающего поля. Особый интерес для антенных систем с электрическим управлением диаграммой направленности представляют фазовращатели, в которых феррит находится в состоянии остаточной намагнитченности. Эти фазовращатели очень экономичны, так как потребляют энергию для создания внутреннего магнитного поля только во время изменения сдвига фазы.

Известны две группы фазовращателей с магнитной памятью. К первой группе относятся те устройства, у которых ферритовый образец, имеющий замкнутую вдоль направления намагничивания форму, целиком находится в электромагнитном поле. В фазовращателях второй группы только часть замкнутой магнитной цепи находится под воздействием СВЧ поля, остальная часть может быть выполнена из другого феррита, параметры которого на СВЧ не имеют значения.

Представителем фазовращателей первой группы является фазовращатель на прямоугольном волноводе с кольцевыми ферритовыми образцами, поперечное сечение которого показано на рис. 163.

Он представляет собой отрезок прямоугольного волновода с волной H_{10} . Вдоль оси волновода располагается диэлектрический стержень, на котором размещены ферритовые кольца. Для намагничивания феррита вдоль оси стержня предусмотрен ортогональный вектору напряженности электрического поля проводник, концы которого выведены через боковые узкие стенки волновода наружу. Пропуская через этот провод импульс тока той или иной полярности, можно азимутально намагнитить ферритовые кольца. Величина фазовой скорости распространяющейся по такому волноводу волны типа H_{10} зависит от направления намагничивания. Различные дискретные значения фазы получаются путем перемагничивания объемов феррита вдоль оси волновода при помощи отдельных проводников. Так, тремя группами, одна из которых обеспечивает фазовый сдвиг 45° , другая — 90° , а третья — 180° , можно реализовать любое значение фазы между 0 и 315° , кратное 45° . Начальная нулевая фаза соответствует намагничиванию всех групп в одном направлении. Этот фазовращатель является невзаимным.

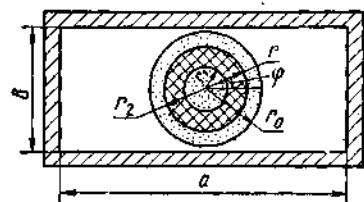


Рис. 163. Поперечное сечение фазовращателя на кольцевых ферритах:

r_1 и r_2 — минимальный и максимальный радиусы ферритового слоя соответственно; r_3 — внешний радиус диэлектрика; φ — угол цилиндрической системы координат

является невзаимным.

Дифференциальная постоянная распространения Δh , произведение которой на длину отрезка волновода равно фазовому сдвигу, определяется приближенной формулой

$$\Delta h = \frac{\mu_2}{\mu_1} F, \quad (346)$$

где F — функция, зависящая от диэлектрической проницаемости феррита и диэлектрика, а также от всех размеров поперечного сечения волновода, показанного на рис. 163.

Для получения максимальных значений Δh в условиях остаточного намагничивания в соответствии с формулами (293) необходимо использовать ферритовый материал с большой величиной R , равной в данном случае отношению остаточной намагниченности M_r к намагниченности насыщения M_s . Последняя должна быть ограничена по величине, чтобы не чувствовались потери из-за ферромагнитного резонанса во внутридоменном поле. Размагниченное состояние феррита в рассматриваемых фазовращателях обычно не является рабочим, так как ферритовые кольца с трудом поддаются полному размагничиванию. Поэтому диапазон фазовращателя расширяется за счет частот, на которых существенны потери от естественного ферромагнитного резонанса. Последние, как видно из формулы (290), зависят от температуры. При ее понижении потери становятся обычно заметными на более высоких частотах. Для уменьшения зависимости сдвига фаз от

температуры важно, чтобы отношение μ_2/μ_1 в заданном интервале температур изменялось бы незначительно.

Величина Δh как функция частоты имеет максимум, который при увеличении диэлектрической проницаемости диэлектрика возрастает и обостряется. Таким образом, с увеличением дифференциальной фазовой постоянной сужается диапазон частот, соответствующий почти постоянному значению Δh .

Оптимальные параметры фазовращателя, определяющие его СВЧ характеристики, устанавливаются в результате расчетов на ЭВМ зависимостей Δh от частоты при различных прочих данных с учетом приведенных соображений.

Перемагничивание ферритового материала происходит при пропускании импульса тока через проводник, проходящий вдоль оси волновода. Величина импульса тока должна обеспечивать полное перемагничивание феррита от $-B_r$ до B_r или наоборот. Для гарантированного перемагничивания напряженность магнитного поля H_m , создаваемая управляющим током, принимается равной $5H_c$. Однако целесообразно для каждого материала уточнить коэффициент при H_c . Величина тока I , протекающего по удлиненному проводнику, и создаваемое им магнитное поле H_0 на расстоянии r от оси проводника подчиняются закону Био и Савара

$$H_0 = 2I/cr, \quad (347)$$

где c — электродинамическая постоянная, численно равная скорости света в вакууме ($c = 3 \cdot 10^{10}$ см/с).

Из формулы (347) следует, что максимальное значение тока перемагничивания (в амперах) равно

$$I = 5H_m r_2, \quad (348)$$

где H_m выражена в Эрстедах, а внешний радиус ферритового кольца r_2 — в сантиметрах.

Энергия перемагничивающего импульса, определяемая при заданном максимальном значении его длительностью, должна несколько превышать собственно энергию перемагничивания, равную половине площади петли гистерезиса, помноженную на объем феррита. Энергия перемагничивания зависит от величины коэрцитивной силы, остаточной индукции и максимальной индукции, соответствующей предельному циклу петли гистерезиса. Для уменьшения величины энергии, потребляемой управляющим устройством фазовращателя, коэффициент прямоугольности петли гистерезиса феррита должен быть близким к единице.

Таким образом, ферритовый материал для фазовращателя должен удовлетворять как требованиям, характерным для СВЧ материала, так и для феррита с прямоугольной петлей гистерезиса, применяемого в различных импульсных устройствах.

Наиболее распространенным фазовращателем с внешней памятью является отрезок круглого волновода с волной H_{11} , полностью заполненного ферритом, намагниченным вдоль оси. Пло-

скость поляризации волны H_{ii} должна вращаться с частотой поля в направлении, совпадающем с направлением прецессии вектора намагниченности. В этом случае фазовая постоянная в основном определяется величиной μ_+ , которая существенно зависит от значения внутреннего намагничивающего поля.

Фазовращатель на вращающейся поляризации может стать взаимным при помощи двух невзаимных устройств. Этот прибор выполняется на круглых или квадратных волноводах. На входе и выходе его предусмотрен поляризатор для подавления волны с ортогональной поляризацией. Он представляет собой проводящую пластинку, установленную в волноводе симметрично и ортогонально вектору \vec{E} основной волны. Между поляризаторами и собственно фазовращателем размещены невзаимные преобразователи поляризации характеристики электромагнитной волны. Одним из распространенных преобразователей является отрезок заполненного ферритом волновода, намагниченного по периферии четырьмя симметрично расположенными полюсами магнитной системы. В этом волноводе набегающая волна, вектор \vec{E} которой ориентирован параллельно прямой, соединяющей пару противоположно размещенных полюсов, расщепляется на две взаимно ортогонально поляризованные волны. Фазовые скорости их различны, так как направления намагничивания соответствующих периферийных участков для каждой волны взаимно противоположны. Для получения поля вращающейся поляризации длина этого волновода должна быть такова, чтобы сдвиг фазы между взаимно ортогональными волнами стал равным 90° .

Конструктивно собственно фазовращатель и два невзаимных преобразователя выполняются на ферритовом стержне, на цилиндрическую поверхность которого наносится металлическая пленка, образующая стенку волновода. Сдвиг фазы меняется при изменении величины продольного намагничивающего поля в собственно фазовращателе. Для получения требуемого остаточного намагничивания внешний магнитопровод, присоединяемый через цилиндрическую поверхность в начальном и конечном участках фазовращателя с минимальным зазором, выполняется из магнитномягкого феррита с относительно высокой коэрцитивной силой. После пропускания импульса тока через катушку магнитопровода устанавливается заданное изменение сдвига фазы.

3. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МАГНИТНОМЯГКИХ ФЕРРИТОВ С ОКРУГЛОЙ ПЕТЛЕЙ ГИСТЕРЕЗИСА В ПОСТОЯННЫХ, ПЕРЕМЕННЫХ И ИМПУЛЬСНЫХ ПОЛЯХ. ВРЕМЕННАЯ НЕСТАБИЛЬНОСТЬ МАГНИТНОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ МАГНИТНОМЯГКИХ ФЕРРИТОВ И ЕЕ МЕХАНИЗМ

Особенностью магнитномягких ферритов является способность намагничиваться практически до насыщения в сравнительно слабых полях. Эта способность обусловлена их магнитной проницаемостью, которая является одним из основных параметров магнитномягких ферритов с округлой петлей гистерезиса. Ниже рассматриваются основные свойства таких ферритов в постоянных и переменных полях.

Свойства магнитномягких ферритов в постоянных магнитных полях описываются параметрами предельной петли гистерезиса. К этому классу материалов относятся около 60 марок ферритов с широким диапазоном начальной проницаемости — от 15 000 (феррит 20000НМ) до 5 Гс/Э (феррит 5ВЧ1), используемых в различных радиотехнических устройствах на частотах от 1 кГц до 1 ГГц. Статические параметры этих μ материалов, измеренные в постоянных полях от 10 до 50 Э, следующие: индукция насыщения B_s составляет 2000—3600 Гс, коэрцитивная сила H_c колеблется от 0,03—0,3 Э в высокопроницаемых ферритах и до 20—40 Э в низкопроницаемых ферритах специального назначения (типа 5ВЧ1), коэффициент прямоугольности B_r/B_s для рассматриваемых ферритов находится в пределах 0,25—0,5.

Максимальные значения B_s , получаемые на экспериментальных марках ферритов, не превышают 5500 Гс, поэтому ферриты нецелесообразно использовать в низкочастотных магнитопроводах с сильными полями.

Магнитная проницаемость ферритов в интервале слабых магнитных полей линейно зависит от поля по закону Релея:

$$\mu = \mu_0 (1 + \alpha H),$$

где H — напряженность поля; α — коэффициент амплитудной неустойчивости. В сильных полях проницаемость ферритов с увеличением поля уменьшается. Поэтому при некотором значении магнитного поля магнитная проницаемость имеет максимальное значение μ_{\max} . Зависимость μ от магнитного поля приведена на рис. 164.

При действии переменного магнитного поля вида $H_0 e^{i\omega t}$ в феррите возбуждается магнитная индукция $B_0 e^{i\omega t - \delta}$, отстающая по фазе от поля на некоторый угол δ . При этом магнитная проницаемость является комплексной величиной $\mu^* = \mu' - i\mu''$.

Отношение μ''/μ' характеризует величину магнитных потерь в материале. Диэлектрическая проницаемость ϵ^* имеет аналогичный вид $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$, а величина $\tan \delta_\epsilon = \epsilon''/\epsilon'$ характеризует диэлектрические потери в феррите. Свойства магнитномягких ферритов в переменных полях определяются уровнем магнитных потерь, частотной зависимостью магнитной проницаемости, зависимостью μ' и μ'' от амплитуды переменного поля. Они также

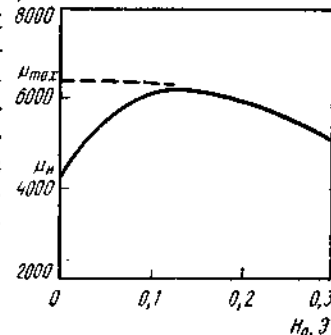


Рис. 164. Зависимость μ от магнитного поля

характеризуются температурной зависимостью магнитной проницаемости и потерь; большое значение имеет временная стабильность магнитной проницаемости. Физическая природа зависимости магнитной проницаемости от частоты рассмотрена выше.

Применительно к ферритам с округлой петлей гистерезиса наибольший интерес представляет низкочастотный участок дисперсионных кривых. С уменьшением магнитной проницаемости феррита увеличивается частотный интервал, в котором μ' практически постоянна, а μ'' имеет малое значение. Верхняя граница частотного интервала использования феррита характеризуется критической $f_{кр}$ (или $f_{кр}'$) и граничной частотой $f_{гр}$. На частоте $f_{кр}$ $\operatorname{tg} \delta_{\mu} = 0,1$ и $f_{кр}'$ $\operatorname{tg} \delta_{\mu} = 0,02$; частота $f_{гр}$ определяется в точке, где μ составляет 0,7 от значения проницаемости при $f \rightarrow 0$. У ферритов с высокими значениями μ (табл. 64) эти частоты сравнительно невелики. Для слабых полей и узкого диапазона частот общие магнитные потери можно рассматривать как трехчлен:

$$\operatorname{tg} \delta_{\mu} = \operatorname{tg} \delta_f + \operatorname{tg} \delta_h H_0 + \operatorname{tg} \delta_n$$

или

$$\operatorname{tg} \delta_{\mu} = \delta_f f + \delta_h H_0 + \delta_n,$$

где $\delta_f = \operatorname{tg} \delta_f$ — коэффициент потерь на вихревые токи; $\delta_h = \operatorname{tg} \delta_h$ — коэффициент потерь на гистерезис; $\delta_n = \operatorname{tg} \delta_n$ — коэффициент потерь на последствие.

Для подавляющего большинства марок ферритов коэффициент δ_f весьма мал. Гистерезисные потери δ_h определяются по данным измерения $\operatorname{tg} \delta_{\mu}$ при напряженности поля 10 и 100 мЭ. Они являются одним из нормируемых параметров магнитномягких ферритов. В технике часто используется относительный коэффициент потерь $\operatorname{tg} \delta_{\mu}/\mu_n$ или его обратная величина $\mu_n Q_c$.

Характер зависимости магнитной проницаемости от напряженности поля в средних и сильных полях связан с частотой и является нелинейным. При этом в сильных полях наиболее существенное значение имеют потери на гистерезис. Ферриты, используемые в сильных полях, испытывают разогрев, поэтому потери в них характеризуются тепловой энергией, выделяющейся в единице объема изделия. Оценку этой энергии можно проводить по формуле

$$P = \pi \frac{\operatorname{tg} \delta_{\mu}}{\mu_0} B_0^2 f V \text{ Вт}, \quad (349)$$

где B_0 — максимальное значение переменной магнитной индукции, Гс, V — объем сердечника, см³; $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$.

Марганец-цинковые ферриты для сильных полей содержат в обозначении марки букву С после обычных букв НМ. Никель-цинковые ферриты ряда 300НН—35НН и высокочастотные 300ВЧ—5ВЧ1 тоже могут использоваться при значительных B_0 . Характеристикой температурной стабильности магнитномягких

ТАБЛИЦА 64

Основные параметры некоторых магнитномягких ферритов

Основные параметры некоторых магнитоматериалов ферритов

| Марка феррита | μ_n , Гс/Э | μ_{\max} , Гс/Э | $\operatorname{tg} \delta_{\mu}/\mu_n \cdot 10^4$ | | $\alpha_{\mu} \cdot 10^4$ при t , °С | | $f_{кр}'$, МГц | $f_{гр}'$, МГц | T_c , °С | $\rho_{ок}$, Ом·см | | | | |
|--|----------------|---------------------|---|----------------|--|------------------|-----------------|-----------------|------------|---------------------|--|--|--|--|
| | | | f , МГц | $H = 10$ мЭ | $H = 100$ мЭ | от +20 до -60 | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | |
| Ферриты общего назначения | | | | | | | | | | | | | | |
| 2000НМ | 15 000 | 35 000 | 0,01 | 25 | 0,5—1,0 | 0,5—1,0 | 0,01 | 0,1 | 110 | 0,1 | | | | |
| 1000НМ | 8 000—15 000 | 17 000 | 0,02 | 35 | 0,5—1,0 | 0,5—1,0 | 0,3 | 0,3 | 110 | 1 | | | | |
| 600НМ1 | 4 800—8 000 | 10 000 | 0,03 | 10 | 0,1—1,5 | 0,0—1,5 | 0,13 | 0,5 | 130 | 10 ² | | | | |
| 300НМ | 2 500—3 500 | 3 500 | 0,1 | 35 | 2—3 | 1—2 | 0,2 | 1,0 | 140 | 50 | | | | |
| 200НН | 1 800—2 400 | 6 000 | 0,1 | 100 | 3—9 | 3—9 | 0,02 | 2,0 | 70 | 10 ³ | | | | |
| 1200НН1 | 900—1 500 | 3 000 | 0,1 | 40 | — | — | — | — | 90 | 10 ⁴ | | | | |
| 600НН | 500—800 | 1 500 | 0,1 | 25 | 6—15 | 6—15 | 1,2 | 5,0 | 110 | 10 ⁴ | | | | |
| 400НН | 320—500 | 600 | 1,0 | 50 | 15—30 | 15—30 | 2 | 12 | 120 | 10 ⁵ | | | | |
| Термостабильные ферриты | | | | | | | | | | | | | | |
| 2000НМ3 | 1 700—2 500 | 3 500 | 0,1 | 12 | 15 | 15 | 0,5 | 1,5 | 200 | 50 | | | | |
| 1500НМ3 | 1 200—1 800 | 3 000 | 0,1 | 5 | — | 0,2—0,7 | 1,5 | 3 | 200 | 5·10 ² | | | | |
| 700НМ1 | 550—850 | 1 800 | 3 | 8 | 0,3—0,7 | 0,3—0,7 | 1,5 | 8 | 200 | 4·10 ² | | | | |
| 150ВЧ | 130—170 | 350 | 12 | 135 | 4—4 | 4—4 | 25 | 50 | 400 | 10 ⁴ | | | | |
| 50ВЧ2 | 45—65 | 170 | 20 | 180 | 3—7 | 0—10 | 70 | 100 | 450 | 10 ⁴ | | | | |
| 30ВЧ2 | 25—35 | 90 | 30 | 110 | — | 35 | 200 | 200 | 450 | 10 ⁷ | | | | |
| 7ВЧ1 | 6—8 | 15 | 70 | 620 | 14—70 | 14—70 | 200 | 600 | 450 | 10 ⁹ | | | | |
| Ферриты высокочастотные для сильных полей | | | | | | | | | | | | | | |
| 300НН | 280—350 | — | 4 | 50 | 10—30 | 5—15 | 5 | 20 | 120 | 10 ⁸ | | | | |
| 90НН | 85—95 | — | 30 | 17 | 90 | 70 | 70 | 100 | 250 | 10 ⁸ | | | | |
| 35НН | 27—35 | — | 7 | 10 | 260 | 80 | 160 | 300 | 400 | 10 ⁸ | | | | |
| 9ВЧ | 9—13 | — | 150 | 8,5 | 45—80 | 40—115 | 250 | 600 | 500 | 10 ⁷ | | | | |
| 5ВЧ1 | 4,7—6,5 | — | 260 | 8 | 170 | 280 | 350 | 1000 | 500 | 10 ⁷ | | | | |

ферритов является температурный коэффициент магнитной проницаемости TK_{μ} :

$$TK_{\mu} = \frac{\mu_{t_2} - \mu_{t_1}}{\mu_{t_1} (t_2 - t_1)}, \quad (350)$$

где $(t_2 - t_1)$ — задаваемые стандартом границы температурного интервала; μ_{t_1} , μ_{t_2} — соответствующие указанным температурам значения проницаемостей (μ_n ; μ_{\max} и др.).

Относительный температурный коэффициент имеет вид:

$$\alpha = \frac{TK_{\mu}}{\mu_t} = \frac{\mu_{t_2} - \mu_{t_1}}{\mu_{t_1}^2 (t_2 - t_1)}. \quad (351)$$

Температурная стабильность ферритов общего применения не превышает $\alpha \approx (1-15) \cdot 10^{-6}$ в интервале температур от $+20$ до -60°C и обусловлена сравнительно низкими значениями температур Кюри T_c большинства высокопроницаемых ферритов. Требования к температурным коэффициентам магнитных потерь предъявляются в особых случаях. Кроме TK_{μ} и α_{μ} , для некоторых магнитномягких ферритов радиочастотного применения имеют значение величины TKB и TKH_c , представляемые по аналогии с (351) для индукции B или коэрцитивной силы H_c .

Как правило, все рассмотренные выше зависимости определяются экспериментально и для многих марок ферритов имеются в виде графиков, номограмм или таблиц в соответствующей справочной литературе.

При использовании магнитномягких ферритов в качестве индуктивных элементов в импульсных схемах основным характеризующим параметром является импульсная магнитная проницаемость μ_n . Она представляет собой отношение приращения индукции ΔB_n в импульсе к максимальному значению напряженности импульсного поля H_n .

$$\mu_n = \frac{\Delta B_n}{H_n}. \quad (352)$$

Импульсная проницаемость ферритов зависит от таких условий намагничивания, как напряженность поля H_n , частота повторения импульсов F и длительность импульса τ . При уменьшении длительности импульса μ_n , начиная с некоторой величины τ , быстро уменьшается.

К температурной стабильности μ_n , определяемой для температурного интервала от -60 до $+150^\circ \text{C}$ коэффициентом TK_{μ_n} , предъявляются относительно жесткие требования. Малые значения TK_{μ_n} для данного материала достигаются при оптимальном значении поля H_n . Так, $Mn-Zn$ ферриты более термостабильны, чем $Ni-Zn$ ферриты при полях $H_n \approx 1-5 \text{ Э}$ и $F < 1-3 \text{ МГц}$. В более сильных полях и на частотах $F > 5 \text{ МГц}$ используются $Ni-Zn$ ферриты.

В обозначении марок импульсных ферритов вводится буква И (например, 1700ИМИ). Многие марки ферритов, предназначенные для сильных полей, могут использоваться и в импульсном режиме.

В различных условиях эксплуатации параметры могут существенно изменяться. Процесс изменения параметров от времени называется естественным старением. Временная стабильность радиочастотных магнитномягких ферритов имеет большое значение для надежности радиоэлектронной аппаратуры. Причины изменения параметров многообразно связаны с тонкими изменениями физико-химического строения ферритов, и как правило, указать одну главную причину нельзя. Известны такие процессы, ответственные за старение ферритов, как распад твердых растворов, изменение валентности катионов переходных металлов (особенно Fe и Mn) и катионное перераспределение.

Причина этих явлений заключается в изменении равновесного состояния материала после его спекания в условиях эксплуатации. Стабильность свойств феррита определяется его составом, режимом спекания и охлаждения. Изменение равновесного состояния феррита происходит более интенсивно при длительном или циклическом воздействии дестабилизирующих факторов (температуры, вибрации и т. п.). Образование новой фазы по границам зерен основного твердого раствора может значительно изменить магнитную проницаемость, электросопротивление, магнитные потери. Изменение валентности катионов в ферритах в ряде случаев происходит даже при комнатных температурах. Эти процессы в ряде случаев являются причиной изменения магнитной проницаемости. Для $Mg-Mn$ ферритов наиболее вероятным механизмом старения является изменение катионного распределения. Следует отметить, что упомянутые причины естественного старения могут оказывать одновременное действие.

Для стабилизации электромагнитных параметров ферритов применяют методы искусственного старения, длительную выдержку изделий при повышенной температуре ($50-250^\circ \text{C}$ при $150-250^\circ \text{C}$); при этом начальная проницаемость в ряде случаев падает на $5-10\%$.

Наиболее изучены вопросы временной стабильности высокопроницаемых $Mn-Zn$ ферритов. В этих материалах установлен преобладающий вклад в процесс старения изменения валентности катионов путем электронной диффузии. Временная стабильность $Mn-Zn$ ферритов характеризуется величиной дезаккомодации начальной магнитной проницаемости:

$$D_{\mu_n} = \frac{\mu_{n\tau_1} - \mu_{n\tau_2}}{\mu_{n\tau_1}}, \quad (353)$$

где τ_1 и τ_2 соответствуют значениям проницаемости в начальный и конечный моменты измерения. Магнитная дезаккомодация представляет собой уменьшение магнитной проницаемости во времени

после размагничивания феррита от состояния насыщения переменным током. Длительный процесс измерения характеристик дезаккомодации ($\tau_2 - \tau_1 \approx 500 \div 1000$ ч) можно в некоторых случаях заменить ускоренным измерением коэффициента магнитной дезаккомодации DF , а затем определить D_{μ_n} по формуле

$$D_{\mu_n} = KDF_{\mu_n} \lg \tau_2/\tau_1, \quad (354)$$

где DF рассчитывается по формуле (353) для двух последовательных измерений проницаемости образца через 1 и 10 мин после его размагничивания; τ_1 и τ_2 — время начала и окончания интервала, в котором оценивается временная стабильность образца; K — экспериментально определяемый коэффициент для данного феррита.

Для высокопроницаемых Mn—Zn ферритов 6000НМ—3000НМ временное изменение μ_n за первый год обычно не превышает $\pm 2\%$. В ряду марок 2000НМ—700НМ эта величина даже после искусственного старения, обязательного для этой группы марок, составляет от -5 до $-1,5\%$.

Временная стабильность Ni—Zn ферритов с проницаемостью 2000—400 Гс/Э, а также высокочастотных марок значительно выше.

4. МАГНИТНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ИЗ ФЕРРИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ С ППГ. УСТРОЙСТВА ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ТЕХНИКИ И ЦИФРОВОЙ АВТОМАТИКИ НА ЭТИХ ЭЛЕМЕНТАХ

Области применения различных магнитных элементов из ферритовых материалов с ППГ приведены в табл. 65. Ниже описаны эти элементы и устройства на их основе.

Кольцевые сердечники из ферритовых материалов с ППГ являются основным компонентом всех ЭВМ. В каждой ЗУ ЭВМ может содержаться до 10^8 ферритовых сердечников с наружным диаметром 0,5—2,0 мм. При изготовлении матриц ЗУ различных типов эти сердечники прошивают проводами по определенной схеме. Тип ЗУ определяется системой считывания информации — выборкой.

В системе 3Д каждая матрица сердечников, содержащая обычно \sqrt{N} столбцов и \sqrt{N} строк, является одним разрядом всех (или части) чисел N , хранящихся в ЗУ (рис. 165, а). При этом выборка определенного числа (адреса ЗУ) осуществляется подачей импульсов тока полувыборки (I_x и I_y) по одной из шин каждой координаты. На сердечник, находящийся на пересечении этих шин, действует сумма токов $I_x + I_y$, достаточная для перемагничивания его из одного состояния остаточной намагниченности в другое.

Кроме того, все сердечники матрицы прошиваются еще двумя проводами — проводом запрета, по которому поступает разряд-

ТАБЛИЦА 65

Область применения различных магнитных элементов из ферритовых материалов с ППГ

| Область применения | Типы ферритовых сердечников | | | |
|--|-----------------------------|--------------------------|-----------------------------|--|
| | кольцевые сердечники | многоотверстные пластины | СМАГи | |
| | | | с перераспределением потока | с перемагничиванием по обратным циклам |
| Запоминающие устройства (ЗУ): | | | | |
| с разрушением информации при считывании | × | × | × | — |
| без разрушения информации при считывании | × | — | × | × |
| накопительные и пересчетные схемы | × | — | × | — |
| Логические и переключающие устройства: | | | | |
| феррит-диодные и феррит-транзисторные элементы | × | — | — | — |
| чисто магнитные схемы | × | — | × | — |

ный ток запрета (третья координата числового куба), и выходным проводом. При записи информации в обмотку запрета тока разряда, в котором необходимо записать «0», подается импульс тока запрета I_z , а в тех разрядах (матрицах) выбранного током I_x и I_y числа, в которых необходимо записать «1», ток запрета отсутствует. Тогда магнитодвижущая сила (м. д. с.), достаточная для пере-

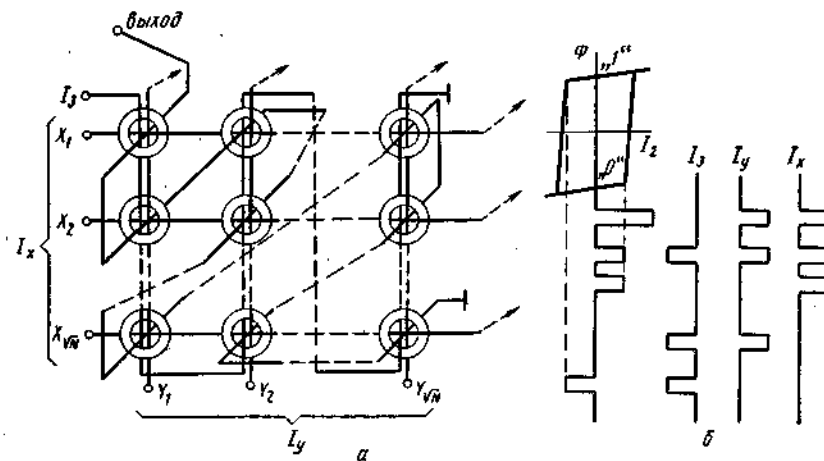


Рис. 165. Вид матрицы сердечников:

а — организация матрицы ЗУ по системе 3Д; б — возможные комбинации токов, действующих при записи на сердечники матрицы ЗУ в системе 3Д

магничивания сердечника из состояния «0» в состояние «1», будет приложена лишь к тому сердечнику матрицы, который находится на пересечении выбранных координат X и Y при условии, что в данную матрицу не подается импульс тока запрета. Ни на один из других сердечников не будет воздействовать м. д. с. большая, чем I_x , I_y или I_z , каждая из которых в отдельности недостаточна для перемагничивания сердечника (рис. 165, б).

При считывании информации наблюдается аналогичная картина с той лишь разницей, что полярность полутоков I_x и I_y из-

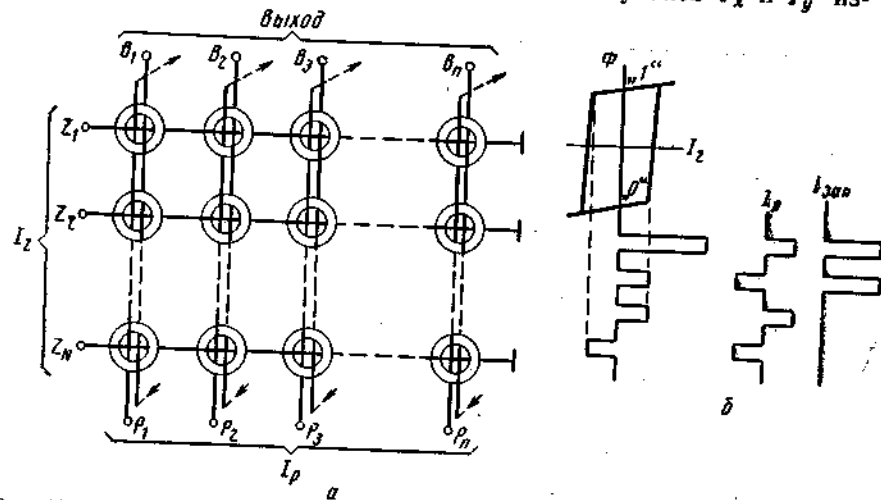


Рис. 166. Выборка матрицы ферритовых сердечников:
а — организация матрицы 3У по системе 2Д; б — возможные комбинации токов, действующих при записи на сердечники матрицы 3У в системе 2Д

меняется на обратную, а разрядный импульс запрета всегда отсутствует. Следовательно, после считывания сердечник, находящийся на выбранных координатах X и Y , всегда оказывается перемагниченным в состояние «0», а на общей для всей матрицы выходной обмотке индуктируется сигнал «1» или «0» в зависимости от записанной ранее в этот сердечник информации.

В системе выборки 2Д каждая матрица ферритовых сердечников, состоящая из N строк и n столбцов, содержит обычно все n разрядов N чисел (рис. 166, а). Количество чисел, хранящихся в 3У, определяется числом матриц. Считывание информации в системе 2Д происходит при подаче по адресной обмотке, пронизывающей все n сердечников одного числа, импульса считывания $I_{сч}$, достаточного для перемагничивания всех сердечников выбранного числа в состояние «0».

Запись информации происходит при совпадении адресного тока записи $I_{зап}$ (обратной полярности по отношению к току считывания) с поступающим по обмотке, пронизывающей все N сердечников одного разряда, разрядным током I_p той или иной поляр-

ности в зависимости от информации, записываемой в данном разряде. При этом м. д. с. суммы адресного и разрядного тока $I_{зап} + I_p$ должна быть достаточна для перемагничивания сердечников в состояние «1», а м. д. с. разности токов $I_{зап} - I_p$, как и один разрядный ток $\pm I_p$, не должна изменять магнитное состояние сердечника (рис. 166, б).

Кольцевые сердечники позволяют осуществлять и операцию считывания информации без ее разрушения. При этом может быть использована разница обратимых проницаемостей в состоянии остаточной намагниченности при различном направлении приложенного поля. Для того чтобы информация не разрушалась, необходимо ограничивать амплитуду импульса приложенного поля или его длительность.

Использование кольцевых сердечников с ППГ в схемах логической обработки информации основано на принципе передачи (сдвига) информации.

Многоотверстные ферритовые пластины (МФП) можно рассматривать как группу кольцевых ферритовых сердечников, наружный диаметр которых ограничивается соседним отверстием или определяется амплитудой импульса тока, проходящего через отверстие.

Обычно МФП используют в 3У по системе 2Д, при этом выбирают организацию 3У, менее критичную к колебаниям электромагнитных параметров отдельных ячеек, например систему 2Д с двумя сердечниками на один разряд.

Конструктивно в 3У используют два варианта МФП — в виде разрезных плат и числовых линеек с нанесенной на них печатной обмоткой.

В последнее время в ряде 3У без разрушения информации при считывании большое распространение получили сердечники со сложным магнитопроводом (СМАГи). По принципу работы СМАГи можно разделить на две группы: 1) работающие по принципу перераспределения магнитного потока (трансфлюксоры и флюксоры), предназначенные для применения в различных типах 3У; 2) работающие по принципу перемагничивания по обратным частным циклам (биаксы, плоские многоотверстные сердечники, сердечники с диаметральной обмоткой), предназначенные для быстройдействующих 3У со считыванием без разрушения информации.

5. ОСНОВНЫЕ ВИДЫ РАДИОЧАСТОТНЫХ ФЕРРИТОВЫХ УСТРОЙСТВ

По признаку применения ферритовые элементы радиочастотного диапазона можно разделить на две группы: 1) сердечники, в которых используется максимально высокое (для заданной частоты и уровня потерь) значение начальной магнитной проницаемости феррита; 2) сердечники, работающие в условиях одновременного воздействия постоянного и радиочастотного поля, в которых

используется зависимость обратной проницаемости $\mu_{обр}$ от постоянного поля.

Ферритовые элементы первой группы можно разделить по областям применения следующим образом: а) сердечники катушек индуктивности многоканальной проводной связи; б) сердечники катушек индуктивности и дросселей радиочастотного диапазона; в) сердечники входных, выходных, согласующих и маломощных силовых трансформаторов для усилителей; г) антенны радиоприемников и передатчиков; д) сердечники трансформаторов и катушек в блоках строчной развертки и отклоняющей системы телевизоров, работающие в несинусоидальных полях; е) сердечники для импульсных трансформаторов и модуляторов магнитного сопротивления.

Основные требования к ферритовым индуктивным элементам следующие: малые габариты, высокая добротность в расчетном частотном диапазоне, возможность регулировки индуктивности, температурная стабильность, малый коэффициент нелинейных искажений. Для выполнения этих требований имеют значение параметры феррита и конструкция сердечника.

Максимальная магнитная проницаемость соответствует тороидальным сердечникам со сплошной равномерной обмоткой. Однако применение тороидальных сердечников требует трудоемкой намотки большого числа витков. Неудобства возникают также при регулировке индуктивности. Известны другие распространенные формы ферритовых сердечников: броневые, Е, Ш, П-образные. Как правило, магнитопроводы из двух таких сердечников имеют магнитный зазор. При повышенных требованиях к термостабильности характеристик магнитопроводов используются цилиндрические сердечники. В сердечниках с разомкнутой магнитной цепью существенное влияние оказывает эквивалентная проницаемость $\mu_{экв}$, определяемая как

$$\mu_{экв} = \frac{\mu_n}{1 + N(\mu_n - 1)/4\pi} \approx \mu_n \frac{1}{1 + N\mu_n/4\pi}, \quad (355)$$

где N — размагничивающий фактор формы, определяемый геометрией магнитопровода.

Из формулы (355) следует, что с увеличением размагничивающего фактора зависимость $\mu_{экв}$ от μ_n становится менее выраженной. Для магнитопроводов с воздушным зазором можно приближенно определить $\mu_{экв}$ по формуле

$$\mu_{экв} \approx \mu_n \frac{1}{1 + \mu_n l_{зз}/l}, \quad (356)$$

где l — полная длина средней магнитной силовой линии в магнитопроводе; $l_{зз}$ — длина зазора. При зазоре $l_{зз}/l \approx 10^{-3}$ и применении феррита с проницаемостью $\mu_n = 2000$ Гс/Э $\mu_{экв}$ составит около 670 Гс/Э, т. е. будет в три раза меньше начальной проницаемости феррита.

Для катушек индуктивности различного применения широко используются броневые сердечники (рис. 167). Основные достоинства этих сердечников состоят в отсутствии магнитных полей рассеяния, высокой компактности обмотки и минимальном сопротивлении ее, а также возможности регулировки индуктивности в пределах $\pm 10\%$ без заметного изменения добротности или до 25—30% с относительно небольшим снижением добротности.

Броневые сердечники нормализованного ряда Б (10 типоразмеров) имеют наружный диаметр от 6,5 (Б6) до 48 мм (Б48) при высоте от 3 до 16 мм. Добротность катушек индуктивности на броневых сердечниках ряда ферритов может достигать величин 1500—2500.

Эквивалентная проницаемость в пределах этого ряда для $l_{зз} = 0,2$ мм и феррита 1500НМ3 меняется от 45 (Б6) до 200 Гс/Э (Б48). Расчет $\mu_{экв}$ в броневых сердечниках индуктивностей производится по разработанным номограммам. Для данной марки феррита величина $\mu_{экв}$ определяется длиной воздушного зазора $l_{зз}$, которая устанавливается равной 0,2; 0,3; 0,6 мм. Для высокостабильных катушек следует использовать сердечники с $\mu_{экв} = 100$ Гс/Э.

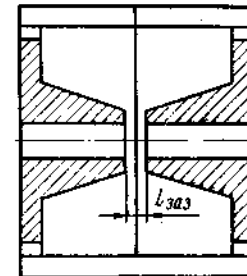


Рис. 167. Сборный броневого сердечник

Регулировка индуктивности в сердечниках ряда Б осуществляется трубчатым или сплошным цилиндрическим подстроечником с наружной резьбой. Подстроечник перемещается вдоль отверстия керн сердечника с помощью пластмассовой резьбовой втулки. После подстройки индуктивности необходимо зафиксировать положение подстроечника, залив его лаком или герметиком. Для микроиндуктивностей рассмотренный способ регулировки технологически неудобен, и в этих случаях используются сердечники со скошенным керном, при вращении которых относительно друг друга можно изменять магнитный зазор.

Индуктивности и трансформаторы переменных сигналов выполняются также на Ш и Е-образных сердечниках, причем минимальное значение $l_{зз}$ после шлифовки составляет около 0,005 мм, а при склеивании сердечников — не менее 0,05 мм. Особенностью работы П-образных сердечников для строчных трансформаторов и сердечников для отклоняющих систем являются более сильные магнитные поля, что требует выбора ферритовых материалов с высокой начальной проницаемостью (3000НМС, 4000НМС).

Ферритовые элементы широко используются в антеннах радиоприемников и некоторых типов передатчиков. Эффективность ферритовой антенны в $\mu_{экв}$ раз больше, чем у рамочной антенны с такой же площадью поперечного сечения и числом витков рамки.

Напряжение E , возникающее в ферритовой антенне (n -витковой катушке, намотанной на ферритовый стержень) под действием поля радиоволны H_0 , равно:

$$E = 8\pi^2 f \mu_{\text{эв}} H_0 S n Q \text{ мВ}, \quad (357)$$

где S — площадь сечения стержня; n — число витков катушки; Q — добротность антенны (феррита и катушки).

Таким образом, качество антенны зависит от произведения $\mu_{\text{эв}} Q$. Поскольку собственные потери в катушке малы, существенным для сердечника постоянного сечения S будет отношение $\mu_{\text{эв}}/\text{tg } \delta_{\text{эв}}$.

При отношении длины ферритового стержня к диаметру $l/d = 20 \div 10$ размагничивающий фактор имеет значение $N/4\pi = 0,006 \div 0,016$. В соответствии с формулой (355) $\mu_{\text{эв}}$ для антенных сердечников невелика и при изменении μ_n на два порядка ферритовых материалов имеет величина магнитных потерь $\text{tg } \delta_{\text{д}}$. Поэтому высокопроницаемые ферриты с повышенными магнитными потерями нецелесообразно использовать в антенных сердечниках. Для антенн радиовещательных приемников используются ферриты 700НМ, 150ВЧ, 100ВЧ, 50ВЧ2. Максимальная длина стержней равна 200 мм. Обмотка однослойная, секционированная, равномерно распределенная по длине стержня. Антенны из вышеперечисленных ферритов имеют $\text{tg } \delta_{\text{эв}} = 4 \div 8 \cdot 10^{-3}$ и полную добротность $Q = 100 \div 180$.

В отличие от ферритовых устройств СВЧ магнитная проницаемость в радиочастотном диапазоне в основном обусловлена процессами смещения доменных границ, поэтому ферритовый сердечник в присутствии постоянного поля находится в состоянии частичного намагничивания. При этом перемагничивание сердечника осуществляется по частным циклам петли гистерезиса и характеризующая этот процесс обратимая проницаемость $\mu_{\text{обр}}$ при возрастании поля H быстро убывает. На основе этой зависимости можно реализовать быстродействующие перестраиваемые индуктивные элементы с электромагнитным управлением.

Такие элементы применяются в магнитных модуляторах, усилителях, гетеродинах, а также в узлах перестройки частоты мощных колебательных контуров стационарных радиолокационных станций и ускорителей элементарных частиц. В последнем случае количество ферритовых изделий на один ускоритель составляет 5—7 т, а диаметр колец достигает 500 мм при высоте 40—50 мм.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Джексон Дж. Классическая электродинамика. Пер. с англ. М., «Мир», 1965. 702 с. с ил.
Каценельбаум Б. З. Высокочастотная электродинамика. М., «Наука», 1966. 237 с. с ил.

- Гуревич А. Г. Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках. М., «Наука», 1973. 591 с. с ил.
Яковлев Ю. М., Генделев С. Ш. Монокристаллы ферритов в радиоэлектронике. М., «Советское радио», 1975. 360 с. с ил.
Лакс Б., Баттон К. Сверхвысокочастотные ферриты и ферримангнетики. Пер. с англ. М., «Мир», 1965. 675 с. с ил.
Микаэлян А. Л. Теория и применение ферритов на сверхвысоких частотах. М., Изд. ГЭИ, 1963. 662 с. с ил.
Альтман Дж. Устройства сверхвысоких частот. Пер. с англ. М., «Мир», 1968. 487 с. с ил.
Покусин Д. И., Залесский М. Ю. — «Радиотехника и электроника», 1973, т. XVIII, № 1, с. 140—151.
Рабкин Л. И., Новикова Э. И. Катушки индуктивности на ферритовых сердечниках. Л., «Энергия», 1972. 150 с. с ил.
Шольц Н. Н., Пискарев К. А. Ферриты для радиочастот. М., «Энергия», 1966. 267 с. с ил.
Бардиж В. В. Магнитные элементы цифровых вычислительных машин. М., «Энергия», 1974. 520 с. с ил.
Гуральник А. К., Мелик-Оганджанян П. Б. Устройства памяти современных и перспективных ЦВМ. М., «Советское радио», 1976. 344 с. с ил.
Смоленский Г. А., Леманов В. В. Ферриты и их техническое применение. Л., «Наука», 1975. 219 с. с ил.

ГЛАВА VI

Основные методы исследования структуры и определения свойств ферритов

1. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ СВЧ ФЕРРИТОВ

Общие положения

В зависимости от вида применения ферритовых элементов в устройствах СВЧ различают приборы, работающие вдали или вблизи от области ферромагнитного резонанса.

В первом случае одним из важных параметров материала являются диэлектрические и магнитные потери, которые определяются отношениями:

$$\text{tg } \delta_{\text{э}} = e''/e', \quad (358)$$

$$\text{tg } \delta_{\text{д}} = \mu''/\mu', \quad (359)$$

где e' , μ' и e'' и μ'' — вещественные и мнимые части комплексной диэлектрической и магнитной проницаемости соответственно.

Для намагниченного феррита магнитная проницаемость является тензором и выражение (359) приобретает вид:

$$\text{tg } \delta_{\mu_{\text{эф}}} = \mu''_{\text{эф}}/\mu'_{\text{эф}}, \quad (360)$$

где $\mu_{\text{эф}}$ и $\mu''_{\text{эф}}$ — соответственно вещественная и мнимая части комплексной эффективной проницаемости $\mu_{\text{эф}}$ (например, $\mu_{\text{д}}$, $\mu_{\text{л}}$), зависящей от величины и направления намагничивающего поля.

Во втором случае определяющими являются параметры ферромагнитного резонанса ФМР, из которых наиболее важна ширина линии ФМР ΔH , представляющая собой разность двух значений магнитного постоянного поля, при которых величина потерь равна половине своего максимального резонансного

значения. Дополнительно определяют поле H_p , соответствующее максимуму потерь при ФМР, и величину P_{\max} — максимальные потери при ФМР.

Параметры ϵ' , ϵ'' , μ' , μ'' и параметры ФМР зависят от частоты. Поэтому для технических измерений, как правило, используют фиксированные частоты, которые задаются техническими условиями на ферритовые материалы (см. ОСТ НПО 707.006). Для большинства марок СВЧ ферритов в СССР и за рубежом стандартными частотами измерений упомянутых параметров являются 3000 и 10 000 МГц. Методы СВЧ измерений разделяют по типу используемой передающей линии (резонаторные, волноводные) и по способу измерения (на отражение, на проход). При этом СВЧ параметры феррита определяют по изменению электромагнитных параметров соответствующих передающих линий, в которые помещены ферритовые образцы. В технических измерениях расчеты производят по упрощенным формулам для стандартных условий измерения (т. е. определенных размеров образцов и условий их размещения и т. п.).

Измерения в волноводах и коаксиальнополосковых линиях характеризуются возможностью получения результатов в широком диапазоне частот. Однако по сравнению с резонаторными методами они менее точны. Для технических измерений на фиксированных частотах наиболее удобны резонаторные методы измерения, обеспечивающие высокую точность и чувствительность при относительной простоте измерений.

Измерение диэлектрических и магнитных потерь в ферритах

При резонаторном методе измерений ϵ' , ϵ'' , μ' , μ'' используют зависимость резонансной частоты резонатора с ферритом от ϵ' и μ' феррита и зависимость добротности резонатора от ϵ'' и μ'' .

Если ферритовый образец поместить в пучность СВЧ электрического поля резонатора, то из теории возмущений относительное изменение частоты резонатора будет связано с ϵ'

$$\frac{\Delta f}{f_0} = -\frac{1}{2} \left(\frac{\epsilon'}{\epsilon_0} - 1 \right) \frac{E_{\max}^2 \Delta V}{\int E_0^2 dV}, \quad (361)$$

где $\Delta f = f_{\Phi} - f_0$ — изменение резонансной частоты при введении образца в пустой резонатор (f_0 — частота пустого резонатора; f_{Φ} — частота резонатора с ферритом); ϵ_0 — абсолютная диэлектрическая проницаемость; E_{\max} — максимальная напряженность электрического поля в резонаторе; ΔV — объем ферритового образца; V — объем резонатора; E_0 — собственное значение напряженности электрического поля резонатора.

Изменение добротности резонатора при введении образца связано с ϵ'' соотношением:

$$\Delta \left(\frac{1}{Q} \right) = \frac{\epsilon'' E_{\max}^2 \Delta V}{\int E_0^2 dV}. \quad (362)$$

При помещении ферритового образца в пучность СВЧ магнитного поля резонатора получаются подобные формулы для вещественной и мнимой частей магнитной проницаемости:

$$\frac{\Delta f}{f_0} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta \mu'}{\mu_0} \frac{H_{\max}^2 \Delta V}{\int H_0^2 dV}; \quad (363)$$

$$\Delta \left(\frac{1}{Q} \right) = \frac{\mu'' H_{\max}^2 \Delta V}{\int H_0^2 dV}. \quad (364)$$

Для измерения ϵ' и ϵ'' используют цилиндрические резонаторы с колебаниями типа E_{010} (рис. 168, а). Для случая, когда длина образца больше длины резонатора, упрощенные расчетные формулы, полученные из (361) и (362), имеют вид:

$$\epsilon' = 1 + 0,539 \frac{S_{\text{обр}} \Delta f}{S f_0}; \quad (365)$$

$$\epsilon'' = 0,269 \frac{S_{\text{обр}}}{S} \left(\frac{\delta f}{f} - \frac{\delta f_0}{f_0} \right), \quad (366)$$

где $S_{\text{обр}}$ — площадь поперечного сечения образца; S — площадь поперечного сечения резонатора; δf_0 — ширина полосы резонансной кривой резонатора без

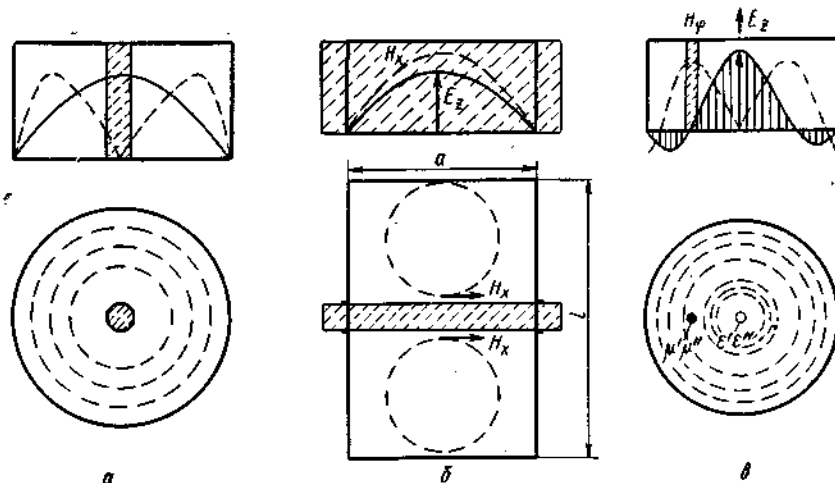


Рис. 168. Распределение электрических и магнитных полей СВЧ в измерительных резонаторах с типом колебаний (без образца):

а — E_{010} ; б — H_{10n} ; в — E_{020} (пунктирной штриховкой обозначены положения образцов в момент измерения)

образца на уровне 0,5 максимального сигнала при квадратичном детектировании; δf — ширина полосы резонансной линии резонатора с образцом; $\delta f_0/f_0 = 1/Q_0$ — обратная величина добротности резонатора без образца.

Образцы, используемые для измерения, должны соответствовать критерию малости возмущения, который здесь имеет вид:

$$r \ll \frac{R}{10 \sqrt{\epsilon' \mu'}}, \quad (367)$$

где r — радиус образца; R — радиус резонатора.

Для измерения диэлектрических потерь, соответствующих $\text{tg } \delta_{\epsilon} \geq 1 \div 2 \cdot 10^{-3}$, необходим резонатор с добротностью более 4000—6000. Для измерения добротности и частоты резонатора используется высокоточный волномер типа эох-бокса или гетеродинальный волномер. Блок-схема измерительной установки приведена на рис. 169.

Измерение составляющих комплексной проницаемости ферритов, а также компонент тензора магнитной проницаемости ферритов в слабых полях осуществляется в прямоугольном резонаторе с типом колебаний H_{10n} (см. рис. 168, б)

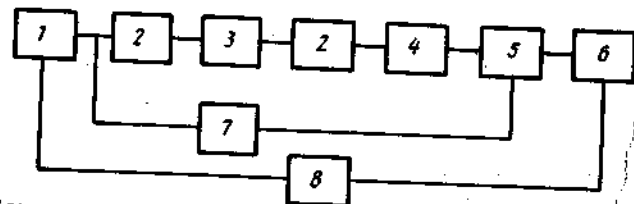


Рис. 169. Блок-схема установки для измерения диэлектрических и магнитных потерь: 1 — СВЧ генератор; 2 — вентиль; 3 — измерительный проходной резонатор E_{020} , E_{010} ; 4 — детекторная секция; 5 — узкополосный усилитель; 6 — осциллограф-индикатор; 7 — высокочастотный вольтмер; 8 — модулятор

на образцах в виде тонких прямоугольных пластин, перекрывающих поперечное сечение резонатора. Из формул (363) и (364) следует:

$$\frac{\Delta f}{f} = -\mu' \frac{\Delta V}{V} C; \quad (368)$$

$$\Delta \left(\frac{1}{Q} \right) = \mu'' \frac{\Delta V}{V} C, \quad (369)$$

где $C = 2a^2/(a^2 + l^2)$ — константа, зависящая от размеров резонатора; a — ширина резонатора; l — длина резонатора.

В ряде случаев для стандартных измерений применяют установки, основным узлом которых является цилиндрический резонатор с колебаниями E_{020} (распределение полей в резонаторе, см. рис. 168, в). Измерительный образец-стержень последовательно помещается в пучности электрического и магнитного поля. Определяя изменение частоты и добротности резонатора, в каждом случае можно рассчитать ϵ' , ϵ'' , μ' , μ'' . При этом относительная погрешность по величине $\lg \delta_\epsilon$ составляет $(15 + 3 \cdot 10^{-3}/\lg \delta_\epsilon) \%$. Пределы чувствительности по диэлектрическим и магнитным потерям для таких установок равны: $\lg \delta_\epsilon \approx 5 \cdot 10^{-6}$, $\lg \delta_\mu \approx 5 \cdot 10^{-4}$. Используя внешнее постоянное магнитное поле, на упомянутых установках можно определять изменение диагонального компонента μ_1 тензора магнитной проницаемости.

Измерение параметров ферромагнитного резонанса

Параметры ФМР в ферритах определяют резонаторным методом на сферических образцах диаметром 1,5–2 мм. Блок-схема установки представлена на рис. 170, а, а зависимость коэффициента передачи резонатора с ферритом от подмагничивающего поля — на рис. 170, б. В качестве резонатора используется отрезок прямоугольного волновода, закрытый с торцов фланцами с отверстиями

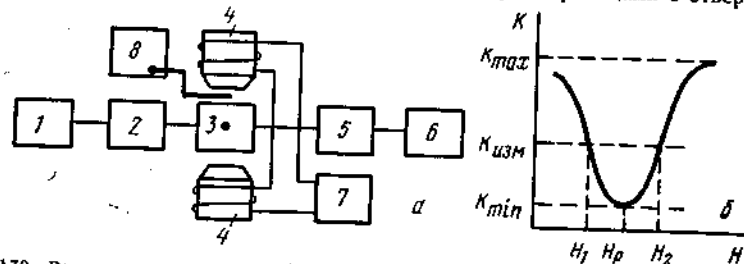


Рис. 170. Резонаторная установка для измерения параметров ферромагнитного резонанса (а) и зависимость коэффициента передачи проходного резонатора от подмагничивающего поля (б): 1 — генератор СВЧ; 2 — прецизионный аттенюатор; 3 — измерительный резонатор с образцом; 4 — регулируемый электромагнит; 5 — детекторная секция; 6 — измерительный прибор; 7 — выпрямитель; 8 — магнетометр

для возбуждения резонатора. Длина резонатора кратна длине волны СВЧ поля в возбуждающем волноводе, добротность резонатора $Q_0 \approx 300 + 500$. Образец помещается в центр резонатора на тонком стеклянном или тефлоновом держателе в пучности магнитного поля. При этом постоянное поле ортогонально широкой стенке волновода и вектору переменного магнитного поля резонатора. При измерении СВЧ генератор настраивают в резонанс с пустым резонатором и по максимальному сигналу индикаторного прибора определяют K_{\max} (см. рис. 170, б), после чего в резонатор помещают ферритовый образец и путем изменения внешнего магнитного поля находят максимальное резонансное поглощение.

Уровень отсчета $\Delta H - K_{\text{изм}}$ определяется по формуле

$$K_{\text{изм}} = 2K_{\max}/(1 + K_{\max}/K_{\min}). \quad (370)$$

Путем изменения внешнего поля устанавливаются значения $K_{\text{изм}}$ при полях $H_2 > H_r > H_1$.

Ширина кривой ФМР ΔH определяется как $\Delta H = H_2 - H_1$. Погрешность измерения величины ΔH этим методом составляет около 10%. С помощью специальных терморегулирующих приставок на описанной установке можно измерять ΔH в интервале температур от -196 до $+300^\circ \text{C}$.

Определение спектров магнитной и диэлектрической проницаемости ферритов

Зависимости μ' , μ'' , ϵ' , ϵ'' от частоты электромагнитных колебаний носят соответственно названия магнитных и диэлектрических спектров ферритов. Эти параметры ферритов в диапазоне частот $10^2 - 10^4$ МГц измеряют, как правило, по методу стоячей волны с помощью коаксиальных измерительных линий. При этом в короткозамкнутой коаксиальной линии без образца определяют положение узлов стоячей волны x_{01} и отношение напряженностей электрического поля в пучности и узле стоячей волны, т. е. коэффициент стоячей волны r_0 . При помещении образца в пучность магнитного (для измерения μ' , μ'') или электрического (для измерения ϵ' , ϵ'') поля СВЧ изменяются как положения узлов x_1 , так и величина коэффициента стоячей волны r . Для тороидального образца с высотой l , соответствующей условию

$$l \ll \frac{\lambda}{\sqrt{\epsilon' \mu'}},$$

где λ — длина волны в передающей линии, расчетные формулы имеют вид:

$$\mu' = 1 + \frac{S}{l}; \quad (371)$$

$$\mu'' = \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0} \right) \frac{\lambda}{2\pi l}; \quad (372)$$

$$\epsilon' = 1 + \frac{S}{l}; \quad (373)$$

$$\epsilon'' = \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0} \right) \frac{\lambda}{2\pi l}, \quad (374)$$

где $S = x_{01} - x_1$, т. е. смещение узла электрического поля, обусловленное введением в линию образца.

2. ИЗМЕРЕНИЕ ОСНОВНЫХ ПАРАМЕТРОВ ФЕРРИТОВ С ППГ

Измерение статических характеристик ферритов с ППГ

Сопоставление статических и динамических характеристик ферритов с ППГ определяет свойства сердечников и возможность их оптимального применения в радиосхемах различного назначения. В этой связи определение номенклатуры

соответствующих параметров и их измерение с требуемой точностью является весьма важным для оценки качества ферритовых материалов и рекомендаций по их использованию.

Для установления возможности применения ферритов с ППГ наряду с измерением их статических характеристик должны быть определены параметры сердечников в динамическом режиме. При этом большое значение имеет выбор измерительной аппаратуры, возможность автоматизации измерений, а также анализ влияния внешних факторов на рабочие характеристики соответствующих изделий. Ниже приводится краткое описание основных методов измерения упомянутых свойств.

Измерения статических характеристик ферритовых сердечников с ППГ производятся на тороидальных или цилиндрических образцах и сводятся к определению параметров предельной петли гистерезиса и петель, соответствующих симметричным частным циклам. При этом для измерения на постоянном токе применяют два основных метода: магнитометрический, основанный на взаимодействии намагниченного цилиндрического сердечника с магнитной системой магнитометра, и применяемый для случая тороидальных сердечников баллистический, при котором с помощью баллистического гальванометра или флюксметра фиксируются затухающие импульсы тока. На испытуемый тороидальный образец наносят две электрически не связанные обмотки. В первичную обмотку с числом витков ω_1 подается скачком постоянный ток i , возбуждающий поле $H \approx i\omega_1/l$. При этом во вторичной обмотке наводится э. д. с., которая компенсируется падением напряжения в цепи измерительной катушки.

Величина первого максимального отклонения зайчика гальванометра a_{\max} пропорциональна величине Q , представляющей собой количество электричества, протекающего во вторичной цепи за время τ :

$$a_{\max} = S_g Q,$$

где S_g — коэффициент пропорциональности, характеризующий чувствительность гальванометра.

Для практических расчетов вместо этого коэффициента используют баллистическую постоянную гальванометра $C_g = 1/S_g$, которая выражается, как

$$C_g = r C_0 10^8 \text{ Мкс на 1 деление,}$$

где r — общее сопротивление цепи, Ом.

При оценке возможности применения баллистического гальванометра следует также учитывать период свободных колебаний его рамки T_0 , который зависит от момента инерции подвижной системы M и момента кручения нити D

$$T_0 = 2\pi \sqrt{M/D}.$$

Основные расчетные формулы при измерении на баллистической установке следующие:

величина индукции

$$B = \frac{C_g}{\omega_2 S} \alpha \text{ [Гс]},$$

где C_g — баллистическая постоянная гальванометра, Мкс на деление; ω_2 — число витков измерительной обмотки; S — сечение сердечника, см²; α — величина отклонения зайчика гальванометра, деление. Баллистическая постоянная определяется как

$$C_g = \frac{MI}{\alpha_0} 10^8,$$

где M — взаимоиндуктивность эталонной катушки; α_0 — показания гальванометра, деление; I — намагничивающий ток, А; α — напряженность магнитного поля

$$H = 0,4\omega_1 I / d_{\text{ср}},$$

где $d_{\text{ср}}$ — средний диаметр тороида, см;

коэффициент прямоугольности

$$K_{\alpha_n} = B_{\text{ост}} / B_{\text{max}},$$

где $B_{\text{ост}}$ и B_{max} определяются по приведенной выше формуле для определения индукции:

коэффициент квадратности

$$K_{\beta_k} = \frac{B_{-H_{\text{max}}/2}}{B_{+H_{\text{max}}/2}}$$

в соответствии с рис. 171.

Коэрцитивная сила H_c соответствует полю, при котором отклонение светового зайчика равно $\alpha_{\text{max}}/2$.

Следует отметить, что с уменьшением толщины стенок сердечника характеристики его петли гистерезиса в большей степени соответствуют параметрам материала. Геометрия сердечника также существенно влияет на величину коэффициента квадратности.

Погрешность измерения индукции баллистическим методом в основном связана с нелинейностью связи B и H , погрешностью от намотки и формы сердечника и качеством коммутационной системы и, как правило, не превышает 7%. Наряду с применением баллистических установок петли гистерезиса также снимаются с помощью импульсных методов.

Измерение динамических характеристик ферритов с ППГ

Ферритовые сердечники с ППГ в большинстве случаев находят применение в схемах с импульсным перемагничиванием. При этом процесс перемагничивания описывается уравнением

$$dB/dt = r(B) [H - H_{\text{ст}}(B)], \quad (375)$$

где $H_{\text{ст}}(B)$ — статическая петля гистерезиса; $r(B)$ — сопротивление сердечника. Соответствующая эквивалентная схема представлена на рис. 172.

Показано, что приведенное уравнение процесса перемагничивания удовлетворительно описывает процесс перемагничивания при $H \geq 3H_c$. Полное перемагничивание характеризуется Q — площадью импульса действующего поля, необходимого для перемагничивания сердечника из состояния $B_{\text{нач}}$ в состояние B , и определяется интегралом действующего поля за время перемагничивания τ . Эта величина носит название коэффициента переключения S_ω и равна

$$S_\omega = \int_0^\tau [H(t) - H_{\text{ст}}] dt$$

или, если ввести понятие средних величин:

$$S_\omega = \tau (H_{\text{max}} - H_0),$$

где H_{max} — амплитуда импульса; H_0 — усредненное значение $H_{\text{ст}}$ за время перемагничивания.

Для оценки магнитных систем большое значение имеют также такие понятия, как пороговое поле, соотношение между внешним и внутренним диаметром сердечника и время перемагничивания. Время перемагничивания может быть определено из выражения

$$\tau_0 = \frac{1}{\delta} \frac{\mu_{\text{диф}}}{B_{\text{max}}},$$

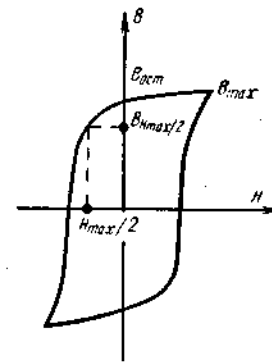


Рис. 171. Схема для определения коэффициента квадратности

где $\delta = r_{\max}/B_{\max}$, а пороговое поле H_0 по формуле

$$H_0 = 0,4 I_0 / d_{\text{сд}} 5\%$$

где I_0 — длина окружности сердечника, соответствующая 5%-ному объему сердечника; $d_{\text{сд}}$ — диаметр 5%-ного слоя.

Отечественные ферриты с ППГ характеризуются $S_{50} = 0,4 \pm 0,6$ Э мкс и $H_0 = H_c + (0,1-0,7)$ Э. При этом время перемагничивания составляет примерно 0,1 от амплитуды.

Динамические характеристики ферритов с ППГ определяются методом осциллографирования динамических петель гистерезиса. Блок-схема соответствующей установки приведена на рис. 173. На экране осциллографа можно наблюдать зависимость $\Phi = f(H)$ как для предельных, так и для частных циклов перемагничивания и сравнивать эти характеристики для испытуемого и эталонного образца. Погрешность измерений при этом лежит в пределах 7—10%.

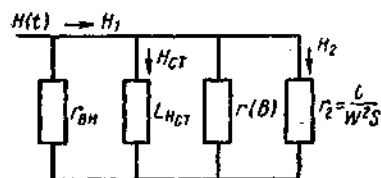


Рис. 172. Эквивалентная схема замещения ферритового сердечника:
 $L_{НСТ}$ — индуктивность сердечника по статической петле; $r(B)$ — сопротивление сердечника

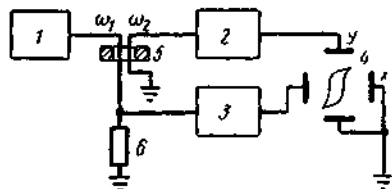


Рис. 173. Блок-схема феррографа для осциллографирования петли гистерезиса:
1 — генератор тока; 2 — интегрирующий усилитель канала Φ ; 3 — усилитель канала H ; 4 — электронно-лучевая трубка; 5 — испытуемый сердечник; 6 — эталонное сопротивление

При измерении импульсных характеристик сердечников применяется установка, состоящая из источника импульсов, устройства для подключения испытуемого сердечника и индикатора полученных с обмотки сердечника напряжений. При этом обычно используются импульсы прямоугольной формы от источника, обеспечивающего требуемую программу и частоту ее повторения, а индикатор должен создавать достаточное усиление и полосу пропускания. В зависимости от типа применяемого осциллографа его полоса пропускания канала вертикального отклонения находится в интервале от 1 до 1000 МГц. Максимальный коэффициент усиления составляет 20—60 дБ.

Снятие петли гистерезиса на баллистической установке является трудоемким процессом, поэтому в условиях массового производства ферритовых сердечников с ППГ большое значение имеет возможность применения надежной аппаратуры для автоматизации измерений. По признаку измеряемых параметров эта аппаратура предназначена для автоматического снятия петли гистерезиса, их осциллографирования, определения импульсных и температурных характеристик. Кроме того, для массового контроля используются отбраковочные автоматы.

Автоматическое вычерчивание петли гистерезиса производится с помощью гистерезисографов, работающих на принципе фотоэлектрического флюксметра. Для осциллографирования петли гистерезиса применяют различные феррографы (см. рис. 173), а для автоматизации снятия импульсных характеристик — импульсные характеристикографы. Отбраковочные автоматы, как правило, основаны на принципе сортировки сердечников по импульсным характеристикам. При этом импульсы напряжения, образующиеся на выходной обмотке, поступают в измерительный блок, в котором определяется соответствие параметров сердечника предъявляемым требованиям. В составе исполнительного блока имеется ряд манипуляторов, обеспечивающих бесперебойное поступление сердечников на измерение, и группа каналов разбраковки, распределяющих измеренные сердечники по бункерам. Упомянутые автоматы должны быть снабжены сигнализацией о неисправности.

Температурные зависимости статических и динамических характеристик ферритов соответственно определяют на баллистической установке и на других установках со специальными температурными приставками. Существуют также приставки для измерения различных свойств ферритов с ППГ в условиях воздействия на них механических напряжений.

3. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕРРИТОВ И МЕТОДЫ ИХ ИСПЫТАНИЯ

Одной из главных причин, препятствующих широкому применению ферритов в нагруженных конструкциях, является их относительная хрупкость. Обычно они практически способны лишь в малой степени испытывать пластическую деформацию и имеют низкую стойкость к ударным нагрузкам. В то же время потенциальная теоретическая прочность

этих материалов весьма велика и позволяет рассчитывать на существенное улучшение их механических свойств. В этой связи несомненный интерес представляет оценка принципиальной возможности увеличения прочности ферритов.

Под прочностью твердого тела принято понимать его сопротивление раз-

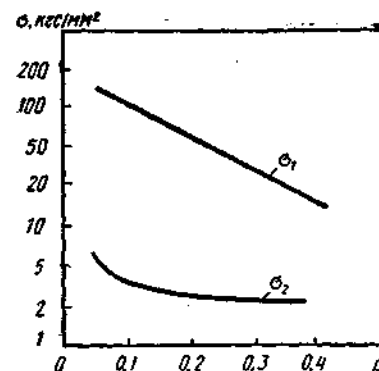


Рис. 174. Зависимость прочности на сжатие σ_1 и на разрыв σ_2 от пористости ферритов p (кривые получены на образцах размером 2×3 мм³)

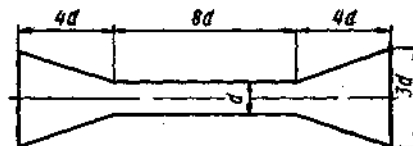


Рис. 175. Образец для испытаний хрупких материалов «ласточкин хвост»

рыву на две или несколько частей. Разрыв или разрушение тела — сложный процесс. Он в большой степени зависит от температуры, скорости приложения нагрузки, характера напряженного состояния и внутренней структуры тела. Очень большое значение при этом имеет распределение ослабленных мест и внутренних напряжений. Теоретический расчет прочности даже для относительно простого случая разрыва представляет для реальных тел значительные трудности. Значение σ_p при одновременном разрыве всех межатомных связей на поверхности разрыва оценивается в $0,1E$, где E — модуль Юнга. Поскольку модуль Юнга для ферритов лежит в пределах 900—600 кгс/мм², σ_p для этих материалов должна составлять 90—60 кгс/мм². Однако экспериментальные значения прочности значительно ниже теоретических и составляют для ферритов величину 10^{-2} — 10^{-1} кгс/мм². В то же время теоретическая прочность ферритов, рассчитанная на основании прочности межатомных связей, имеет значение 10 — 10^2 кгс/мм².

Реальные ферритовые материалы относятся к хрупким материалам, так как их деформации при разрушении не превышают 0,1—0,2% и характеризуются относительно низкими механическими свойствами, которые существенным образом зависят от их пористости и микроструктуры (рис. 174). Ниже приведены физико-механические свойства ферритов, усредненные по нескольким маркам:

| | |
|--|-------------------|
| Твердость по шкале Мооса | 5—6 |
| Твердость по Роквеллу | 58—70 |
| Хрупкость, по четырехбалльной шкале хрупкости | 3—4 |
| Плотность, г/см ³ | 3,5—5,5 |
| Пористость, % | 1—15 |
| Модуль упругости E , кгс/см ² | $0,92 \cdot 10^6$ |
| Предел прочности при растяжении, кгс/см ² | 65—200 |

| | |
|--|----------------------|
| Предел прочности при сжатии, кгс/см ² | 1000—5000 |
| Предел прочности при изгибе, кгс/см ² | 150—400 |
| Коэффициент линейного расширения, 1/°C | $8 \cdot 10^{-6}$ |
| Удельная теплоемкость, кал/(г·°C) | 0,16—0,22 |
| Удельная теплопроводность, кал/(°C·см·с) | $8—14 \cdot 10^{-8}$ |
| Модуль сдвига кгс/см ² | $3—10 \cdot 10^8$ |
| Коэффициент Пуассона | 0,2—0,35 |

В настоящее время рассматриваются предложения по существенному увеличению прочности ферритов. Среди них в первую очередь следует отметить армирование этих материалов и в случае необходимости переход на конструкции на основе монокристаллических нитей-усов. Однако эти предложения не идут дальше отдельных опытных образцов, а их реализация, как правило, связана с потерей магнитных характеристик и не нашла применения в практике. Вместе с тем для целого

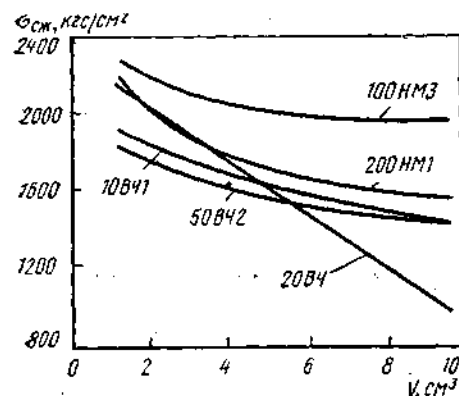


Рис. 176. Зависимость прочности магнитно-мягких ферритов при сжатии от объема образца

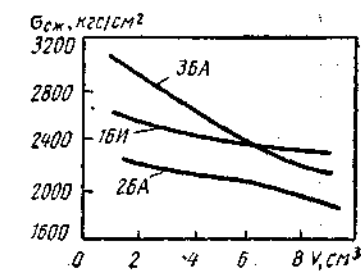


Рис. 177. Зависимость прочности магнитотвердых бариевых ферритов при сжатии от объема образца

ряда ферритовых материалов необходимо производить оценку их механических характеристик и влияния механических нагрузок на магнитные свойства. Основные виды механических испытаний ферритов включают: 1) статические испытания на растяжение, сжатие, изгиб и кручение; 2) динамические испытания на ударную прочность; 3) испытание на твердость. Кроме того, в ряде специальных случаев определяют упругие постоянные динамическим способом.

При испытании на растяжение используют образцы различной формы, среди которых оптимальными являются образцы типа «ласточкин хвост» (рис. 175). При испытании на растяжение особое внимание следует обратить на устранение

ТАБЛИЦА 66

Зависимость прочности при сжатии некоторых ферритов от температуры

| Марка ферритов | $\sigma_{сж}$, кгс/см ² , при температуре, °C | | | |
|----------------|---|------|------|------|
| | +100 | +20 | -50 | -100 |
| 10В41 | 3300 | 2600 | 2220 | 1800 |
| 20В4 | 1160 | 1060 | 1000 | 960 |
| 50В42 | 1650 | 1560 | 1400 | 1300 |
| 100НН3 | 2500 | 1680 | 1600 | 1400 |
| 200НМ1 | 2000 | 1600 | 1500 | 1460 |
| 1БН | 2270 | 2290 | 2730 | 3760 |
| 26А | 2020 | 1950 | 2330 | 3270 |
| 36А | 2200 | 2170 | 2900 | — |

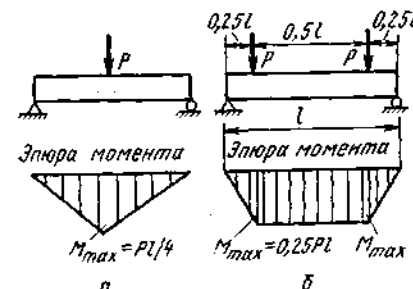


Рис. 178. Схема изгиба сосредоточенной силой (а) и схема чистого изгиба (б) стержня прямоугольного поперечного сечения

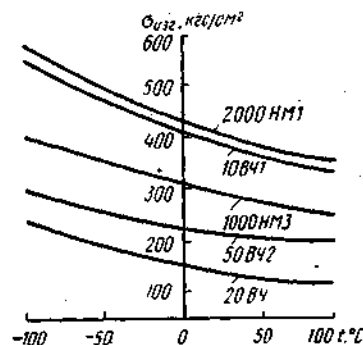


Рис. 179. Зависимость прочности магнитно-мягких ферритов при изгибе от температуры

перекосов в захватах и создание строго осевого нагружения. Испытания при повышенных и пониженных температурах производят, помещая испытуемые образцы в специальные печи или камеры. Как правило, прочность ферритов с увеличением температуры уменьшается.

Для испытания ферритов на сжатие обычно служат образцы цилиндрической формы. Поскольку в однородном поле напряжений при сжатии прочность определяется числом микродефектов в данном объеме, с увеличением размеров испытуемого образца прочность уменьшается (рис. 176 и 177). Прочность при сжатии также существенно зависит от температуры (табл. 66).

Для испытания на изгиб применяют призматические образцы с высоким отношением длины l к высоте h : $l/h = 7-11$. При этом, как правило, испытания производят путем приложения силы к середине лежащего на двух опорах образца (рис. 178). Зависимость прочности при изгибе некоторых ферритов от температуры показана на рис. 179. Следует отметить, что при уменьшении размеров поперечного сечения образца влияние температуры на прочность при изгибе уменьшается. В ряде случаев необходимо проводить испытания на прочность при кручении и ударную прочность. Упомянутые испытания обычно проводят с помощью специальной установки и на маятниковом копре.

Результаты определения ударной прочности некоторых бариевых ферритов показаны на рис. 180.

Микротвердость ферритов определяется вдавливанием алмазной пирамиды с помощью приборов ПМТ-2 и ПМТ.

Часто в практике эксплуатации ферритовых изделий возникает необходимость в определении влияния механических напряжений на их электромагнитные параметры. При этом для измерения магнитоупругого момента используют различные установки, с помощью которых определяют влияние механических напряжений на статические и СВЧ параметры ферритовых материалов. Следует отметить, что форма петли гистерезиса существенно зависит от механических напряжений. Последние иногда целенаправленно используют для создания сжимающих тангенциальных усилий при заливке ферритовых сердечников эпоксидной смолой. Применительно к СВЧ ферритам упругие напряжения способствуют увеличению ширины резонансной кривой. Они могут также влиять на рабочий диапазон и другие параметры СВЧ ферритов.

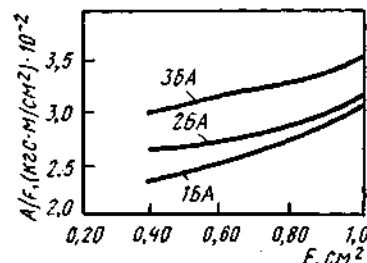


Рис. 180. Результаты определения ударной прочности магнитотвердых бариевых ферритов по общепринятой методике

4. ВОЗДЕЙСТВИЕ ЯДЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ФЕРРИТЫ

Изучение воздействия различных видов и доз ядерного излучения на свойства ферритовых материалов имеет большое теоретическое и практическое значение. Применение ферритов в радиоэлектронной аппаратуре, находящейся в непосредственной близости от объектов ядерного излучения, в атомной энергетике и космическом пространстве требует исследования влияния этой особой обстановки на магнитные и электрические характеристики ферритов. Это тем более очевидно, поскольку в ферритах реализуется особо тесная связь между кристаллической структурой и энергией межатомного взаимодействия, определяющих их основные рабочие параметры.

Как правило, при проведении исследований влияния реакторного излучения образцы ферритов в контейнерах опускают в вертикальные каналы реактора. Для выравнивания температуры образцов используется водяное или воздушное охлаждение. Измерение параметров ферритов производят до и после облучения. В некоторых случаях характеристики ферритов измеряют в процессе воздействия облучения. Большие дозы радиации могут приводить к необратимым изменениям и химическим превращениям материала. С уменьшением доз радиации после облучения, как правило, происходит восстановление свойств ферритов, причем время релаксации может меняться в широких пределах. Обратимые процессы обычно связаны с ионизацией и включают стадии возбуждения ионизации атомов, изменения свойств в результате ионизации и рекомбинационные реакции. В ферритах эти процессы могут в отдельных случаях сопровождаться изменением катионного распределения и соответствующим изменением магнитных и электрических свойств облученных материалов. В качестве источников облучения ферритов обычно применяются гамма-установки, ядерные реакторы и ускорители. При этом кобальтовые установки и отработанное ядерное горючее или радиационный контур реактора характеризуются соответственно энергиями гамма-излучения 1,25; 0,75; 1,5 МэВ.

В качестве протонного источника применялся протонный синхротрон с энергией 660 МэВ. Изменение магнитных характеристик ряда ферритовых материалов в результате облучения исследовалось на примере магнитных полупроводников с различной кристаллической структурой. При этом заметные изменения намагниченности насыщения наблюдались только при облучении быстрыми нейтронами. В опытах с никелевым ферритом было показано, что с увеличением потока нейтронов намагниченность вначале падает, а потом увеличивается. Это, по-видимому, связано с изменением катионного распределения. Аналогичные явления наблюдались и в случае железо-иттриевых гранатов.

Реакторное излучение оказывает заметное действие на параметры петли гистерезиса магнитномягких ферритов. Так, при облучении потоком нейтронов до $3 \cdot 10^{17}$ нейтр/см² ряда никелевых, никель-цинковых и магний-марганцевых ферритов изменения коэрцитивной силы и остаточной индукции достигали 50%.

Существенно изменялась также начальная магнитная проницаемость. Параметры большинства промышленных марок ферритов с ППГ под влиянием радиационного излучения также изменяются, в частности, происходит некоторое уменьшение коэффициента прямоугольности. Установлено, что коэрцитивная сила является наиболее радиационно чувствительным параметром. Это находится в согласии с теорией коэрцитивной силы, описанной в главе II. По-видимому, под влиянием радиации появляются скопления дефектов, которые способны изменять форму и скорость перемещения доменных границ.

Установлено также, что радиация приводит к увеличению магнитных потерь в ряде СВЧ ферритовых материалов со структурой граната. Подобный эффект наблюдался также в магний-марганцевых ферритах. Результаты ряда исследований влияния нейтронного и гамма-излучения на параметры промышленных марок Ni—Zn и Mn—Zn ферритов показали, что у некоторых из этих материалов под действием нейтронов начальная магнитная проницаемость даже увеличивается. Одновременно, как правило, происходит увеличение магнитных потерь. Установлено влияние гамма-излучения на ускорение дезаккомодации в упомянутых ферритах в районе низких температур. Этот вид излучения оказывает

влияние также и на другие виды проявления магнитного последствия в частности, тангенс магнитных потерь.

Влияние ядерного излучения на электрические свойства ферритов изучалось на никель-цинковых ферритах. Показано, что поведение электрических параметров ферритов и диэлектриков во время гамма-облучения аналогично. При этом происходит увеличение числа носителей заряда, а одновременно с процессами ионизации протекает рекомбинация носителей на основных уровнях и ловушки. Диэлектрическая проницаемость упомянутых материалов также возрастает.

Ввиду большого практического значения значительное число исследований было направлено на определение влияния ядерного излучения на СВЧ свойства ферритов. Показано, что для ряда легированных Mg—Mn-ферритов влияние нейтронного облучения ($\Phi_n = 1,5 \cdot 10^{17}$ нейтр/см²) на угол фарадеевского вращения и ширину линии ферромагнитного резонанса весьма мало и, как правило, находится в пределах ошибки измерений. В то же время гамма-облучение железитриевых гранатов в ряде случаев приводит к заметному увеличению ширины линии ферромагнитного резонанса. Установлено также, что облучение нейтронами (Φ_n до 10^{18} нейтр/см²) может приводить к уменьшению размеров зерен, сокращению их поверхности и появлению зон с аномальной структурой вблизи дефектов и включений. При этом обнаруживаются треки отдельных частиц и игольчатые образования длиной до 500 Å.

Следует отметить, что результаты, полученные разными авторами, иногда носят противоречивый характер, что не позволяет в настоящее время прогнозировать расчетным путем изменение магнитных свойств ферритов в результате действия радиации.

Кроме того, в структуре ферритов имеется большое количество вакансий, что увеличивает неопределенность в изменении их свойств в результате радиации. По-видимому, основным фактором действия излучения на эти материалы является его влияние на электронное состояние образцов, обуславливающее определяющую энергию обменного взаимодействия. Следует также учитывать, что при нейтронном облучении ферритов происходят ядерные превращения, в результате которых образцы становятся радиоактивными, а при распаде в материале образуются примеси.

5. МЕТАЛЛОГРАФИЯ ФЕРРИТОВ (ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА, ВЕЛИЧИНЫ ЗЕРНА, ПОРИСТОСТИ)

Различные фазы в ферритах могут существенно влиять на их физические свойства. Металлографические исследования ферритов позволяют определить малые содержания этих фаз, недоступные рентгеновскому методу, и их характерное распределение в матрице. Исследование шлифов дает возможность выявить открытую пористость, форму и размеры зерен, что также важно знать для получения требуемых свойств ферритов.

Диагностика кристаллических фаз основывается на форме кристаллов, их оптических характеристиках, твердости и др.

Оптические свойства ферритов, как правило, измеряются в отраженном свете на полированных шлифах (аншлифах). Определяются отражательная способность, двуотражение, показатель преломления, анизотропия в скрещенных поляроидах и внутренние рефлексы (рис. 181).

В табл. 67 приведены оптические характеристики, твердость и растворимость некоторых фаз, встречающихся в ферритах.

Количественный анализ фаз (пор), выраженный в процентах по отношению к объему или площади шлифа при отсутствии текстуры, может быть проведен с помощью планиметрического, линейного или точечного метода.

Планиметрический метод заключается в измерении площади фазы. Этот метод трудоемок, обладает невысокой точностью и его трудно автоматизировать. Значительно точнее линейный метод, который к тому же может быть автоматизирован. Линейным методом измеряется длина отрезков, пересекающих фазу. Для повышения точности необходимо набрать достаточную статистику таких отрезков, промеряя шлиф в параллельных равноотстоящих прямых, представ-

ТАБЛИЦА 67

Оптические характеристики, травители и твердость некоторых фаз

| Фаза | Сингония | Форма выделения фазы | Блеск | Отражательная способность R , % |
|--|-----------------|--|----------------------------------|-----------------------------------|
| Fe_2O_3 | Ромбоэдрическая | Идиоморфные зерна или пластинчатые выделения | Полуметаллический, металлический | R_{27} ; R_{25} |
| ZnO | Гексагональная | Полигональные прослойки | Алмазный | 11 |
| ZnFe_2O_4 | Кубическая | Изометрические зерна | Полуметаллический | 18 |
| LiFeO_2 | То же | Округло-угловатые зерна, прослойки | То же | 19 |
| $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ | » | Изометрические зерна | Полуметаллический | 21 |
| Y_2O_3 | Кубическая | Изометрические зерна | Полуалмазный, матовый | 11 |
| Fe_3O_4 | То же | То же | Полуметаллический | 23 |
| YFeO_3 | Ромбическая | Удлиненные зерна | То же | 17 |
| $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ | Кубическая | Изометрические зерна | Алмазный | 16 |
| $\alpha\text{-BaFe}_2\text{O}_4$ | Ромбическая | Полигональные прослойки | — | 14 |
| $(M)\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ | Гексагональная | Идиоморфные пластинки | Полуметаллический | 24 |
| $(\text{Zn}_2\text{W})\text{BaZn}_3\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ | То же | Идиоморфные пластинки | То же | 21 |
| $(\text{Zn}_2\text{Z})\text{Ba}_3\text{Zn}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ | » | То же, иголки | » | 20 |
| $(\text{Zn}_2\text{Y})\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ | Ромбоэдрическая | Изометрические или удлиненные зерна | » | 20 |

| Показатель преломления n | Двуотражение | Травитель | Твердость | Микротвердость, кгс/мм ² | Рисунок |
|----------------------------|--------------|---|-----------|-------------------------------------|------------------|
| $n_g 3,042$; $n_z 2,797$ | Сильное | HF холодная, 1—2 мин. Границы зерен — в кипящей смеси концентрированных серной и щавелевой кислот в отношении 1 : 1 | 5,5—6 | 1200 | 181, б 181, в |
| $n_g 2,056$; $n_z 2,039$ | Слабое | HCl 1 : 1 | 4 | 230 | — |
| 2,355 | Нет | HCl 1 : 1 | — | — | 181, в |
| 2,40 | То же | Граница зерен в HCl 1 : 1 | — | — | 181, ж |
| 2,66 | » | Границы зерен в кипящем водном растворе HCl 1 : 1 | — | ~1000 | 181, ж |
| 1,915 | Нет | — | — | 800 | 181, д |
| 2,42 | То же | HCl 1 : 1 | — | — | 181, д |
| $n_g 2,44$; $n_p 2,40$ | » | HCl 1 : 1 | — | 1130 | 181, з |
| 2,32 | » | Границы зерен в кипящем водном растворе HCl 1 : 1 | 7,5 | 1230 | 181, д |
| $n_g 2,23$; $n_p 2,15$ | Слабое | 5%-ный водный раствор HCl, 20 с | — | 560 | 181, е |
| >2,69 | Слабое | Раствор кипящей HCl 1 : 1, 20 с — 3 мин | — | 900—1000 | 181, е |
| ~2,63 | То же | То же | — | 1050—1080 | — |
| ~2,53 | » | » | — | 880—960 | — |
| $n_g 2,61$; $n_p 2,48$ | » | » | — | 850 | — |

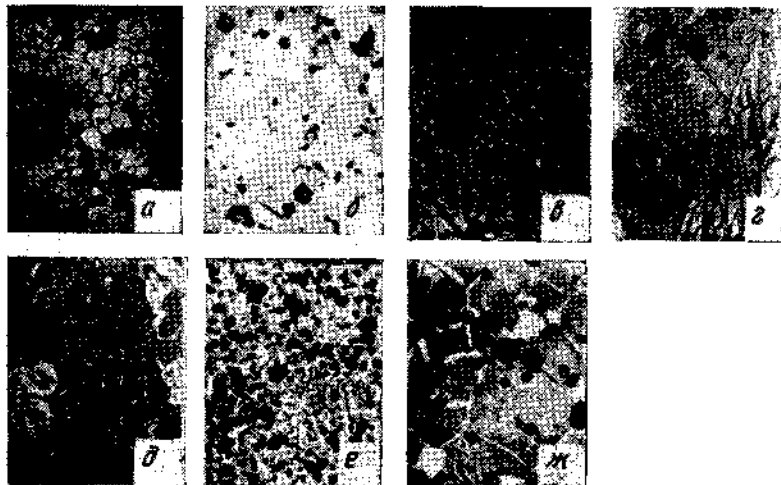


Рис. 181. Микрофотографии ферритов: а — анизотропия травления $ZnFe_2O_4$ (поликристаллический образец); $\times 800$, отраженный свет; б — кристаллы гематита (белое) среди $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$ (серое); $\times 1500$, иммерсия, отраженный свет; в — выделения гематита (белое) в поликристаллическом $ZnFe_2O_4$ (серое); $\times 800$, отраженный свет; г — гематит (белое), $YFeO_3$ (светло-серое) и $Y_2Fe_2O_7$ (темно-серое) буля, выращенная методом Вернейля; $\times 200$, отраженный свет; д — Y_2O_3 (темно-серое), $Y_2Fe_2O_7$ (серое) и магнетит (светло-серое), зонная плавка; $\times 1800$, иммерсия, отраженный свет; е — $BaFe_2O_4$ (серое) и $BaFe_{12}O_{19}$ (белое), поликристаллический образец; $\times 800$, отраженный свет; ж — выделения $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$ (белое) в зернах и по границам $LiFeO_2$ (серое); $\times 1500$, иммерсия, отраженный свет

ляющих собой, например, квадратную сетку (рис. 182 и 183). Из рис. 183 видно, что на фазу приходится 18 делений линейки из 100, т. е. фаза составляет 18%. При усреднении по достаточно большому числу таких параллельных сечений можно достигнуть требуемой точности. Она определяется числом измеренных в процессе анализа отрезков. Так, при содержании фазы 2% вероятная абсолютная погрешность не превышает 0,3% при 968 замеренных отрезках, а при 7904 отрезках и содержании фазы 20% погрешность будет та же.

Точечный метод основан на выводах из теории вероятности. Допустим, что рассматриваемый шлиф содержит три составляющих А, В и С. Если просмотреть шлиф в 1000 полях зрения, скачкообразно его перемещая, и отмечать, какая из

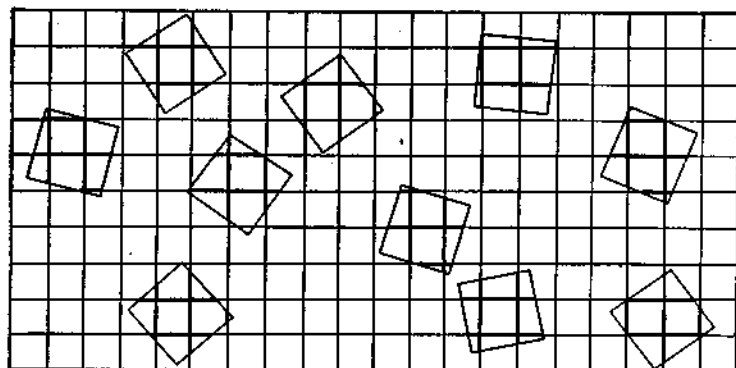


Рис. 182. Модель линейного метода определения количества фазы

структурных составляющих при этом попала в перекрестие окуляра, то получим, например, что А попало 204 раза, В — 88 раз, С — 708 раз. Тогда относительное содержание фаз на площади шлифа или в объеме составят А — 20,4%, В — 8,8%, С — 70,8%. Точность определяется, как и в методе отрезков, количеством просмотренных полей зрения. Используя простейшие счетчики (по числу фаз), можно определить относительное содержание трех-шести фаз в течение 15—20 мин при измерении 1000 точек.

От объемного содержания фаз можно перейти к химическому составу в процентах по массе, если известны плотности фаз d_i .

Плотность образца равна $d = \sum d_i c_i$, где c_i — объемная доля фазы i . Плот-

ность образца может быть определена и экспериментально. Плотность пор принимается равной нулю.

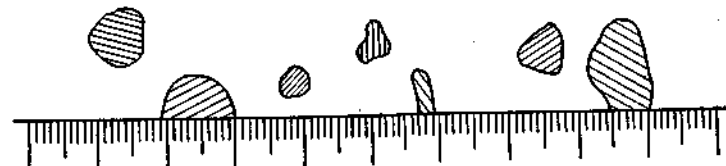


Рис. 183. Определение количества фазы линейным методом в одном сечении

Если известен полный структурный состав образца, то содержание любой его структурной составляющей в процентах по массе выражается формулой

$$P_i = \frac{d_i c_i}{\sum d_i c_i} 100\% = \frac{d_i c_i}{d} 100\%. \quad (376)$$

6. РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ФЕРРИТОВ

Качественный фазовый анализ

С помощью рентгеноструктурного анализа можно определить фазовый состав, параметры элементарной ячейки, микронапряжения, катионное распределение и упорядочение в ферритах.

Рентгеновский метод фазового анализа является наиболее объективным, быстрым и точным методом определения кристаллических фаз в гетерогенной смеси. Ферриты, как правило, снимают на $FeK\alpha$ - или $CoK\alpha$ -излучении фотометодом или на дифрактометре.

Выбор метода регистрации излучения — фотографического или дифрактометрического — определяется количеством пробы, его составом, склонностью к образованию текстуры, возможностью его ломать и растирать. При малых количествах образца, а также в случае текстуры образцов следует использовать фотометод. Его обычно применяют и для съемки образцов, создающих большой фон из-за вторичного флюоресцентного излучения (например, $MgCr_2O_4$ на $FeK\alpha$ -излучении), так как заменить рентгеновскую трубку (в данном случае на трубку с хромовым анодом) в рентгеновском аппарате для фоторегистрации значительно проще, чем менять трубку на дифрактометре, где после замены требуется довольно длительная юстировка.

Дифрактометр используют для фазового анализа, изучения текстуры, напряжений и дисперсности, определения параметров элементарной ячейки, структурного анализа и других работ, связанных с анализом профиля линии, с точным измерением положения и интенсивности линий. Ферриты, как правило, представляют собой твердые растворы переменного состава и поэтому эталонные рентгенограммы должны быть проиндексированы, т. е. каждой дифракционной линии приписаны индексы отражающего семейства плоскостей (hkl).

Рентгенограммы твердых растворов отличаются от эталонных закономерным смещением линий в сторону больших или меньших углов θ , причем на малых углах смещения малы, а с увеличением угла смещения становятся все более

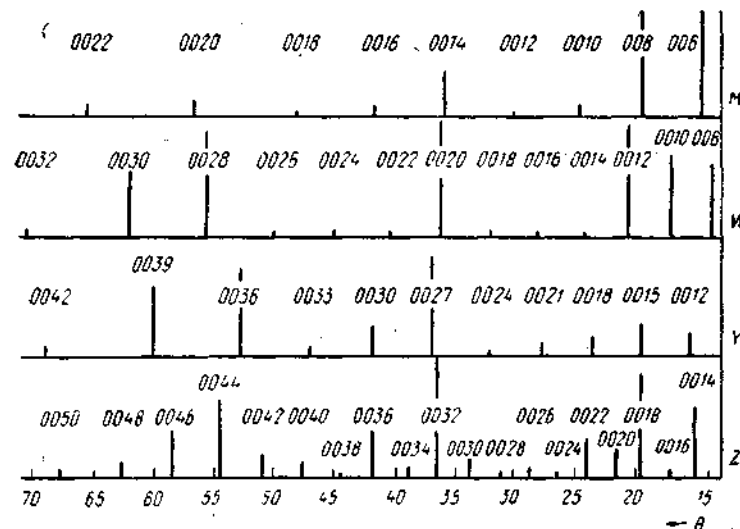


Рис. 184. Схема базисных линий фаз гексаферритов со структурой M , Co_2W , Co_2Y , Co_2Z на FeK_{α} -излучении

заметными. Используя эталонную рентгенограмму с индексами, легко проставить индексы для отражений под большими углами на рентгенограмме исследуемого образца стем, чтобы в дальнейшем рассчитать параметры его элементарной ячейки.

Знание индексов отражения позволяет часто заметить и разницу в составе или катионном распределении образца. Так, для структуры шпиннели отражения (220) и (422) отвечают дифракции на тетраэдрических катионах, а отражение (222) — на октаэдрических катионах. Отношение интенсивностей I_{220}/I_{400} очень чувствительно к катионному распределению, отношение I_{111}/I_{400} — и к кислородному параметру.

Знание последовательности реакций образования ферритов позволяет легко выявить образующиеся фазы.

Часто фазы со структурой типа NaCl, к которым относятся многие окислы двухвалентных металлов (MgO , MnO , FeO , CoO , NiO), а также $LiFeO_2$, имеют параметр в два раза меньший, чем параметр шпинельной фазы. Все линии такой фазы совпадают с линиями шпиннели, однако у шпиннели ряд линий ¹ не накладывается на линии фазы типа NaCl. Поэтому для выявления фазы типа NaCl необходимо сопоставить отношение интенсивностей двух линий однофазной шпиннели (эталона), из которых одна не совпадает с линией фазы типа NaCl, с отношением этих линий в изучаемом образце: $(I_{220}/I_{400})_{шп.эт}$ и $(I_{220, шп}/(I_{400} + I_{220NaCl}))_{обр}$ или $(I_{220}/I_{222})_{шп.эт}$ и $(I_{220}/(I_{222, шп} + I_{111NaCl}))_{обр}$.

Линия (200) фазы типа NaCl самая сильная. По интенсивности определяется фаза $LiFeO_2$ в смеси с литиевым ферритом, NiO — в смеси с $NiFe_2O_4$, CoO — в смеси с $MnFe_2O_4$. Следует учитывать, что и фазы типа NaCl образуют твердые растворы с изменением параметра элементарной ячейки.

Гексагональные ферриты имеют одинаковый параметр $a \approx 5,88 \text{ \AA}$ и различные параметры c . Поэтому их отражения (hko) совпадают, а из-за больших параметров c ($> 23 \text{ \AA}$) рентгенограмма имеет очень много линий и идентифицировать фазы M , W , Y , Z , X сложно. Реперными отражениями, полученными от нетекстурованных образцов, являются: для гексаферрита типа Y — (0.2.10), (1.1.9), (1.0.13), для гексаферритов типа M , W , Z и B — (1.1.4), (1.1.6), (1.0.16) и (1.1.2) соответственно. Однако, воспользовавшись текстурированностью порошков по базисной плоскости (0.0.1) при их набивке в кювету, легко обнаружить наличие второй гексагональной фазы, присутствующей даже в небольшом количестве. На рис. 184

ТАБЛИЦА 68

Межплоскостные расстояния, интенсивности и индексы отражений основных структур ферритов

| d | I | hkl | d | I | hkl | d | I | hkl |
|---|-----|-------------|--|-----|--------|---|-----|-------------|
| $BaO \cdot Fe_2O_3$; ромбическая; $a = 19,05 \text{ \AA}$; $b = 5,39 \text{ \AA}$; $c = 8,443 \text{ \AA}$ | | | $BaO \cdot 6Fe_2O_3 (M)$ гексагональная; $a = 5,88 \text{ \AA}$; $c = 23,19 \text{ \AA}$ | | | | | |
| 7,73 | 10 | 101 | 5,865 | 5 | 004 | 1,660 | 11 | 303 |
| 4,77 | 8 | 400 | 5,096 | 4 | 100 | 1,655 | 11 | 0.0.14 |
| 4,69 | 12 | 210 | 4,962 | 10 | 101 | 1,625 | 48 | 304 |
| 4,43 | 6 | 111 | 4,655 | 11 | 102 | 1,623 | 40 | 2.0.11 |
| 3,16 | 65 | 402 | 4,239 | 5 | 103 | 1,614 | 11 | 1.1.12 |
| 3,13 | 100 | 212 | 3,845 | 14 | 006 | 1,604 | 6 | 218 |
| 2,736 | 40 | 610 | 3,789 | 4 | 104 | 1,598 | 5 | 305 |
| 2,688 | 20 | 020 | 3,544 | 5 | 105 | 1,575 | 5 | 1.0.14 |
| 2,589 | 4 | 701 | 3,083 | 6 | 106 | 1,554 | 1 | 306 |
| 2,547 | 4 | 121 | 2,943 | 47 | 110 | 1,542 | 1 | 219 |
| 2,473 | 4 | 113 | 2,896 | 22 | 008 | 1,539 | 4 | 2.0.12 |
| 2,378 | 2 | 800 | 2,844 | 13 | 112 | 1,510 | 2 | 307 |
| 2,342 | 4 | 420 | 2,777 | 96 | 107 | 1,481 | 3 | 2.1.10 |
| 2,336 | 4 | 711 | 2,624 | 100 | 114 | 1,480 | 7 | 1.0.15 |
| 2,296 | 8 | 612 | 2,546 | 13 | 200 | 1,471 | 42 | 220 |
| 2,268 | 6 | 022 | 2,535 | 11 | 201 | 1,465 | 1 | 308 |
| 2,111 | 16 | 004 | 2,521 | 10 | 108 | 1,462 | 1 | 2.0.13 |
| 2,088 | 4 | 513 | 2,488 | 2 | 202 | 1,457 | 1 | 222 |
| 2,074 | 10 | 802 | 2,420 | 44 | 203 | 1,451 | 1 | 00.16 |
| 2,047 | 18 | 422 | 2,339 | 4 | 116 | 1,445 | 5 | 1.1.14 |
| 1,926 | 10в | 404; 214 | 2,329 | 5 | 204 | 1,423 | 4 | 224; 2.1.11 |
| 1,866 | 2 | 721 | 2,319 | 3 | 00.10 | 1,418 | 1 | 309 |
| 1,792 | 2 | 10.1.0 | 2,299 | 3 | 109 | 1,411 | 4 | 310; 311 |
| 1,779 | 2 | 820 | 2,234 | 36 | 205 | 1,404 | 2 | 312 |
| 1,760 | 2 | 230 | 2,135 | 27 | 206 | 1,390 | 10 | 313 |
| 1,682 | 2 | 105 | 2,115 | 5 | 1.0.10 | 1,388 | 14 | 2.0.14 |
| 1,671 | 16 | 614 | 2,062 | 4 | 118 | 1,374 | 5 | 226 |
| 1,661 | 10 | 024 | 2,0156 | 2 | 207 | 1,373 | 6 | 314 |
| 1,6522 | 8 | 10.1.2 | 1,9463 | 5 | 1.0.11 | 1,370 | 1 | 3.0.10 |
| 1,642 | 8 | 822 | 1,932 | 2 | 00.12 | 1,368 | 1 | 2.1.12 |
| 1,626 | 8 | 232 | 1,919 | 3 | 211 | $BaCo_2Fe_{16}O_{27} (Co_2W)$ гексагональная; $a = 5,88 \text{ \AA}$; $c = 32,84 \text{ \AA}$ | | |
| 1,607 | 2 | 115 | 1,910 | 4 | 208 | 4,83 | 6 | 102 |
| 1,587 | 6 | 12.00 | 1,899 | 1 | 212 | 4,62 | 6 | 103 |
| 1,562 | 10 | 630 | 1,870 | 5 | 213 | 4,11 | 4 | 008 |
| 1,367 | 6 | 12.2.0 | 1,828 | 5 | 214 | 4,05 | 6 | 105 |
| 1,343 | 4 | 040 | 1,819 | 7 | 1.1.10 | 3,75 | 5 | 106 |
| 1,267 | 2 | 12.04 | 1,812 | 9 | 209 | 3,29 | 10 | 00.10 |
| 1,255 | 6 | 634; 14.1.2 | 1,805 | 5 | 1.0.12 | 2,95 | 42 | 110 |
| 1,246 | 2 | 10.3.2 | 1,780 | 4 | 215 | 2,90 | 6 | 112 |
| 1,237 | 2 | 442 | 1,724 | 2 | 216 | 2,79 | 20 | 114 |
| | | | 1,716 | 5 | 2.0.10 | 2,76 | 71 | 1.0.10 |
| | | | 1,698 | 8 | 300 | 2,71 | 15 | 00.12 |
| | | | 1,692 | 3 | 301 | 2,59 | 100 | 116; 1.0.11 |
| | | | 1,683 | 1 | 1.0.13 | 2,54 | 20 | 200 |
| | | | 1,680 | 6 | 302 | 2,52 | 33 | 202 |
| | | | 1,665 | 38 | 217 | 2,47 | 15 | 203 |

¹ (111), (220), (311), (422), (511) и другие линии с нечетными индексами.

| d | I | hkl | d | I | hkl | d | I | hkl |
|-------|----|-------------|--|---|-----|---|-----|-------------|
| 2,44 | 33 | 118; 204 | Ba ₂ Co ₂ Fe ₁₂ O ₂₂ (Co ₂ Y) ромбоэдрическая; a = 5,88 Å; c = 43,56 Å | | | 1,66 | 50 | 2.1.13 |
| 2,39 | 15 | 1.0.12 | | | | 1,65 | 38 | 2.0.20 |
| 2,38 | 20 | 205 | | | | 1,63 | 35 | 1.2.14 |
| 2,36 | 10 | 00.14 | | | | 1,61 | 18 | 00.27 |
| 2,31 | 16 | 206 | | | | 1,60 | 28 | 309 |
| 2,28 | 7 | 1.0.13 | | | | 1,59 | 10 | 0.1.26 |
| 2,26 | 7 | 207 | | | | 1,57 | 13 | 2.1.16 |
| 2,19 | 10 | 208 | | | | 1,56 | 24 | 0.2.22 |
| 2,17 | 38 | 1.1.10 | | | | 1,54 | 9 | 3.0.12; |
| 2,11 | 10 | 1.0.14 | | | | | | 1.1.24; |
| 2,09 | 28 | 209 | | | | | | 1.2.17 |
| | | | | | | | | 2.0.23 |
| 2,06 | 9 | 00.16 | | | | 1,52 | 18 | 1.0.28 |
| 2,02 | 9 | 2.0.10 | | | | 1,49 | 7 | 2.1.19 |
| 1,91 | 8 | 212; 1.0.16 | | | | 1,48 | 12 | 220; 3.0.15 |
| 1,87 | 12 | 214 | | | | 1,47 | 70 | 00.30 |
| 1,824 | 1 | 00.18 | | | | 1,45 | 6 | 1.2.20; |
| 1,82 | 9 | 216 | | | | 1,44 | 22 | 01.29; |
| 1,80 | 9 | 2.0.13 | | | | | | 226; 02.23 |
| 1,70 | 18 | 219; 300 | | | | 1,41 | 6 | 1.1.27; |
| 1,68 | 9 | 1.1.16 | | | | | | 131; 312; |
| 1,66 | 57 | 2.0.15; 304 | | | | | | 229 |
| 1,64 | 19 | 00.20 | | | | 1,40 | 25 | 2.0.26; |
| 1,62 | 40 | 306 | | | | | | 134 |
| 1,60 | 36 | 2.0.16 | | | | 1,39 | 14 | 315; 3.0.18 |
| 1,57 | 5 | 2.1.12; | | | | 1,38 | 4 | 2.1.22; 137 |
| | | 1.0.20 | | | | 1,362 | 6 | 318 |
| 1,56 | 5 | 1.1.18 | | | | 1,358 | 10 | 2.2.12 |
| 1,54 | 12 | 2.0.17; 309 | | | | 1,356 | 8 | 1.0.31 |
| 1,51 | 5 | 3.0.10 | | | | 1,350 | 5 | 1.2.23 |
| 1,493 | 1 | 00.22 | | | | 1,337 | 5 | 1.3.10 |
| 1,49 | 20 | 2.0.18; | | | | 1,333 | 6 | 3.1.11 |
| | | 2.1.14 | | | | | | |
| 1,48 | 53 | 3.0.11; 220 | | | | Ba ₂ Co ₂ Fe ₂₄ O ₄₁ (Co ₂ Z) гексагональная; a = 5,88 Å; c = 52,31 Å | | |
| 1,46 | 10 | 222 | | | | | | |
| 1,43 | 18 | 1.0.22; | | | | | | |
| | | 1.1.20; | | | | | | |
| | | 2.0.19 | | | | | | |
| 1,41 | 4 | 2.1.16; | | | | | | |
| | | 3.0.13; 312 | | | | | | |
| 1,384 | 6 | 315 | | | | | | |
| 1,381 | 6 | 2.0.20 | | | | | | |
| 1,378 | 6 | 3.0.14; | | | | | | |
| | | 1.0.23 | | | | 6,51 | 13 | 008 |
| 1,365 | 4 | 316; 00.24 | | | | 5,23 | 1 | 00.10 |
| 1,334 | 7 | 2.0.21 | | | | 5,01 | 11 | 102 |
| 1,331 | 12 | 1.1.22 | | | | 4,60 | 12 | 105 |
| 1,299 | 12 | 3.1.10 | | | | 4,36 | 1 | 00.12 |
| 1,296 | 13 | 2.2.12 | | | | 3,74 | 16 | 00.14 |
| 1,276 | 10 | 3.0.17; | | | | 3,67 | 13 | 1.0.10 |
| | | 3.1.11 | | | | 3,27 | 1 | 00.16 |
| 1,273 | 10 | 400; 1.0.25 | | | | 2,94 | 81 | 110 |
| 1,267 | 6 | 403 | | | | 2,90 | 40 | 00.18 |
| 1,261 | 7 | 00.26 | | | | 2,87 | 53 | 114 |
| | | | | | | 2,79 | 16 | 116 |
| | | | | | | 2,74 | 100 | 1.0.16 |
| | | | | | | 2,67 | 45 | 118 |
| | | | | | | 2,63 | 10 | 1.0.17 |
| | | | | | | 2,62 | 15 | 00.20 |

| d | I | hkl | d | I | hkl | d | I | hkl | | | |
|-------|----|-------------|---|----|----------|--|----|----------|-------|-----|-----|
| 2,56 | 67 | 1.1.10 | α - LiFe_3O_8 кубическая; $a = 8,337 \text{ \AA}$ | | | 2,133 | 70 | 113 | | | |
| 2,51 | 20 | 204 | | | | 2,067 | 20 | 122 | | | |
| 2,47 | 18 | 206 | | | | 2,016 | 10 | 212 | | | |
| 2,44 | 47 | 1.1.12 | | | | 1,916 | 80 | 220 | | | |
| 2,42 | 20 | 1.0.19 | | | | 1,898 | 80 | 004 | | | |
| 2,41 | 26 | 207 | | | | 1,875 | 70 | 023 | | | |
| 2,37 | 11 | 00.22; | | | | 1,860 | 70 | 221 | | | |
| | | 208 | | | | 1,737 | 10 | 213 | | | |
| 2,24 | 26 | 1.0.21; | | | | 1,711 | 90 | 301; 114 | | | |
| | | 2.0.11 | | | | 1,678 | 40 | 310 | | | |
| 2,19 | 53 | 1.1.16; | | | | 1,650 | 40 | 311 | | | |
| | | 2.0.12 | | | | 1,572 | 70 | 024 | | | |
| 2,16 | 1 | 00.24 | | | | 1,542 | 80 | 204 | | | |
| 2,15 | 25 | 1.0.22 | | | | 1,539 | 80 | 312 | | | |
| 2,11 | 1 | 2.0.14; | 1,444 | 70 | 133; 303 | | | | | | |
| | | 2.0.15 | 1,411 | 20 | 115; 232 | | | | | | |
| 2,00 | 8 | 1.0.24 | 1,385 | 10 | 322 | | | | | | |
| 1,93 | 9 | 1.0.25 | 1,374 | 40 | 041 | | | | | | |
| 1,86 | 10 | 1.0.26 | 1,351 | 80 | 224 | | | | | | |
| 1,868 | 1 | 00.28 | 1,335 | 20 | 025 | | | | | | |
| 1,84 | 10 | 1.1.22; | 1,321 | 40 | 400 | | | | | | |
| | | 218 | 1,312 | 10 | 042 | | | | | | |
| 1,82 | 20 | 2.0.20 | 1,267 | 40 | 006 | | | | | | |
| 1,74 | 9 | 2.0.22; | 1,263 | 60 | 331 | | | | | | |
| | | 00.30 | 1,258 | 40 | 314 | | | | | | |
| 1,69 | 22 | 302 | 1,224 | 40 | 043 | | | | | | |
| 1,68 | 18 | 304 | 1,186 | 50 | 241 | | | | | | |
| 1,65 | 64 | 2.1.16; | 1,212 | 20 | 332 | | | | | | |
| | | 2.0.24 | 1,203 | 70 | 116 | | | | | | |
| 1,63 | 24 | 309; 00.32 | α - LiFeO_2 кубическая; $a = 4,158 \text{ \AA}$ | | | $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ кубическая; $a = 12,376 \text{ \AA}$ | | | | | |
| | | 2.1.17 | | | | | | | | | |
| 1,62 | 30 | 3.0.10 | | | | | | | 5,06 | 6 | 211 |
| 1,60 | 14 | 3.0.11 | | | | | | | 3,30 | 4 | 321 |
| 1,58 | 22 | 1.1.28 | | | | | | | 3,095 | 70 | 400 |
| 1,50 | 10 | 1.1.30 | | | | | | | 2,768 | 100 | 420 |
| 1,47 | 57 | 3.0.18; 222 | | | | | | | 2,526 | 40 | 422 |
| | | 1.0.34 | | | | | | | 2,427 | 6 | 431 |
| 1,44 | 10 | 1.0.35; | | | | | | | 2,261 | 8 | 521 |
| | | 00.36 | | | | | | | 2,189 | 2 | 440 |
| 1,40 | 20 | 314 | 2,009 | 10 | 611; 532 | | | | | | |
| 1,37 | 9 | 2.0.32 | 1,786 | 30 | 444 | | | | | | |
| 1,327 | 10 | 3.1.13 | 1,716 | 35 | 640 | | | | | | |
| 1,324 | 8 | 3.0.25; | 1,683 | 4 | 721; 633 | | | | | | |
| | | 3.1.14 | 1,654 | 65 | 642 | | | | | | |
| 1,312 | 16 | 2.2.18 | 1,573 | 2 | 732; 651 | | | | | | |
| 1,308 | 19 | 3.1.15 | 1,547 | 16 | 800 | | | | | | |
| 1,297 | 26 | 3.0.26 | 1,500 | 2 | 820 | | | | | | |
| 1,296 | 26 | 3.1.16 | 1,384 | 16 | 840 | | | | | | |
| 1,292 | 22 | 2.1.30 | 1,350 | 20 | 842 | | | | | | |
| 1,265 | 16 | 2.1.31 | 1,334 | 2 | 921; 761 | | | | | | |
| | | | 1,319 | 16 | 664 | | | | | | |
| | | | 1,304 | 2 | 851; 754 | | | | | | |
| | | | YFeO_3 ромбическая; $a = 5,283 \text{ \AA}$; $b = 5,592 \text{ \AA}$; $c = 7,608 \text{ \AA}$ | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |

| <i>d</i> | <i>l</i> | <i>hkl</i> | <i>d</i> | <i>l</i> | <i>hkl</i> | <i>d</i> | <i>l</i> | <i>hkl</i> |
|----------|----------|-------------|----------|----------|------------|----------|----------|------------|
| 1,2139 | 2 | 10.2.0; 862 | 3,33 | 5 | 130 | 1,957 | 10 | 141 |
| 1,1804 | 2 | 10.3.1; 952 | 2,956 | 5 | 310 | 1,944 | 5 | 250 |
| 1,1491 | 16 | 10.4.0; 864 | 2,908 | 5 | 011 | 1,844 | 10 | 331 |
| 1,1298 | 10 | 10.4.2 | 2,821 | 5 | 230 | 1,836 | 75 | 241 |
| 1,1024 | 2 | 11.2.1; | 2,767 | 5 | 111 | 1,819 | 5 | 401 |
| | | 10.5.1 | 2,674 | 90 | 040 | 1,806 | 15 | 510 |
| 1,0942 | 6 | 880 | 2,664 | 90 | 320 | 1,744 | 10 | 051 |
| 1,0813 | 6 | 12.00 | 2,559 | 5 | 140 | 1,733 | 5 | 520 |
| 1,0175 | 2 | 12.2.0 | 2,526 | 100 | 121 | 1,663 | 10 | 260 |
| 1,0089 | 8 | 12.2.2 | 2,323 | 5 | 330 | 1,630 | 5 | 251 |
| | | | 2,305 | 5 | 240 | 1,542 | 15 | 511 |
| | | | 2,284 | 5 | 400 | 1,537 | 10 | 360 |
| | | | 2,255 | 5 | 410 | 1,510 | 85 | 610; 540 |
| | | | 2,236 | 35 | 131 | 1,455 | 5 | 261 |
| | | | 2,118 | 10 | 420 | 1,410 | 5 | 460 |
| | | | 2,111 | 25 | 311 | 1,385 | 5 | 222 |
| | | | 2,085 | 5 | 150 | 1,375 | 5 | 132; 361 |
| | | | 2,062 | 5 | 231 | 1,321 | 15 | 621 |
| | | | 1,998 | 5 | 321 | | | |

CaFe₂O₄ ромбическая;
 $a = 9,159 \text{ \AA};$
 $b = 10,709 \text{ \AA};$
 $c = 3,015 \text{ \AA}$

5,34 5 020
 4,61 25 200
 3,49 10 220

* Сверхструктурные отражения.

приведена схема базисных линий указанных выше гексаферритов. На текстурированном образце параметр c может быть измерен более точно, так как появляются базисные отражения (00*l*) под большими углами θ .
 В табл. 68 приведены межплоскостные расстояния, интенсивности и индексы основных структур ферритов.

Текстура

Рентгеновский анализ позволяет легко определить степень полученной одноосной текстуры. При дифрактометрическом методе эталоном служит нетекстурированный образец гексаферрита бария. Отношение интенсивностей суммы всех базисных линий к сумме всех линий для эталона и для образца (в пределах $\theta = 13 \div 45^\circ$)

$$P_0 = \left(\frac{\sum I_{00l}}{\sum I_{00l} + \sum I_{hkl}} \right)_{\text{эт}}, \quad P = \left(\frac{\sum I_{00l}}{\sum I_{00l} + \sum I_{hkl}} \right)_{\text{обр}}$$

Степень текстуры

$$f = \frac{P - P_0}{1 - P_0} 100\%. \quad (377)$$

Когда на рентгенограмме остаются только базисные линии, то $P = 1$ и $f = 100\%$.

С несколько меньшей точностью, но быстро, можно определять степень текстуры и по отношению двух линий, одна из которых базисная (00*l*), а другая (*hkl*):

$$P_0 = \left(\frac{I_{00l}}{I_{00l} + I_{hkl}} \right)_{\text{эт}}, \quad P = \left(\frac{I_{00l}}{I_{00l} + I_{hkl}} \right)_{\text{обр}}$$

В табл. 69 приведены значения P_0 для гексагональных структур.

ТАБЛИЦА 69

Характеристики гексагональных структур

| Структура | $I_{00l}/(I_{00l} + I_{hkl})$ | P_0 | P_0 по всем отражениям |
|-------------------|-------------------------------|-------|--------------------------|
| <i>M</i> | 008/(008 + 107) | 0,20 | 0,11 |
| Co ₂ W | 0010/(00.10 + 1.0.11) | 0,06 | 0,05 |
| Co ₂ Y | 0015/(00.15 + 1.0.13) | 0,30 | 0,10 |
| Co ₂ Z | 0018/(00.18 + 1.0.16) | 0,24 | 0,12 |

Количественный фазовый анализ

Рентгеновский количественный фазовый анализ широко применяется при исследовании ферритов на промежуточных стадиях их синтеза. В его основе лежит уравнение

$$I_A = K_A \frac{m_A}{\rho_A \sum_{i=1}^n (m_i \mu_i^*)} = K_A \frac{m_A}{\rho_A \mu_{\text{обр}}^*}, \quad (378)$$

где I_A — интенсивность выбранного отражения фазы *A*; K_A — экспериментальная постоянная, зависящая от интенсивности первичного пучка, структуры фазы *A*, индексов отражения (*hkl*) и условий съемки; ρ_A — плотность фазы *A*; m_A — весовая доля фазы *A* в пробе; $\sum_{i=1}^n (m_i \mu_i^*) = \mu_{\text{обр}}^*$ — массовый коэффициент поглощения образца ($\mu_i^* = \mu_i/\rho_i$).

При этом используются методы внутреннего или внешнего эталона, с помощью которых точность определения достигает 2—3%.

Измерение параметров элементарной ячейки ферритов

Точность измерения параметров элементарной ячейки ферритов зависит как от условий съемки и измерения рентгенограмм, так и от степени совершенства кристаллической структуры (дисперсности, микронапряжений, дефектов).

Для получения точности измерения параметров 0,001% необходимо термостатировать образец, так как линейные коэффициенты термического расширения ферритов $(3 \div 14) \cdot 10^{-6}$, т. е. параметры меняются на 0,0003—0,0014% при изменении температуры на 1°С. Кроме того, в этом случае надо вводить поправку на преломление, которая не учтена в формуле Вульфа—Брэгга. С учетом поправки $\lambda = 2kd \sin \theta$ $k = 1 - 5,4 \cdot 10^{-6} \rho d^2$, где ρ — плотность вещества. При малых d (больших θ) поправка мала. Поправку вводят в межплоскостные расстояния по формуле

$$d_{\text{исп}} = d_{\text{изм}} (1 + 5,4 \cdot 10^{-6} d_{\text{изм}}^2 \rho), \quad (379)$$

где d измеряется в ангстремах, а ρ — в граммах на кубический сантиметр.

Параметры элементарной ячейки рассчитываются из квадратичных форм (табл. 70).

Для расчета a и c тетрагональных и гексагональных сингоний наиболее удобными являются отражения *hk0* и 00*l* соответственно. Если же таких отражений под большими углами нет, то выбирают такие пары отражений под боль-

ТАБЛИЦА 70

Квадратичные формы

| Сингония | Квадратичная форма | Формулы для вычисления параметров |
|----------------|--|--|
| Кубическая | $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$ | $a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ |
| Тетрагональная | $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$ | $a = [(A_1B - AB_1)/(B/d_1^2 - B_1/d^2)]^{1/2};$ $A = h^2 + k^2; B = l^2$ $c = [(A_1B - AB_1)/(A_1/d^2 - A/d_1^2)]^{1/2};$ $A_1 = h_1^2 + k_1^2; B_1 = l_1^2$ |
| Гексагональная | $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$ | $a = \left[\frac{4}{3} (A_1B - AB_1)/(B/d_1^2 - B_1/d^2) \right]^{1/2};$ $A = h^2 + k^2 + hk; B = l^2$ $c = [(A_1B - AB_1)/(A_1/d^2 - A/d_1^2)]^{1/2};$ $A_1 = h_1^2 + k_1^2 + h_1k_1; B_1 = l_1^2$ |
| Ромбическая | $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$ | $a = \left(\frac{\Delta}{\begin{vmatrix} D_1k_1^2l_1^2 \\ D_2k_2^2l_2^2 \\ D_3k_3^2l_3^2 \end{vmatrix}} \right)^{1/2}; b = \left(\frac{\Delta}{\begin{vmatrix} h_1^2D_1l_1^2 \\ h_2^2D_2l_2^2 \\ h_3^2D_3l_3^2 \end{vmatrix}} \right)^{1/2}$ $c = \left(\frac{\Delta}{\begin{vmatrix} h_1^2k_1^2D_1 \\ h_2^2k_2^2D_2 \\ h_3^2k_3^2D_3 \end{vmatrix}} \right)^{1/2}; \Delta = \begin{vmatrix} h_1^2k_1^2l_1^2 \\ h_2^2k_2^2l_2^2 \\ h_3^2k_3^2l_3^2 \end{vmatrix}$ $D_1 = \frac{1}{d_1^2}; D_2 = \frac{1}{d_2^2}; D_3 = \frac{1}{d_3^2}$ |

щини углами, которые, во-первых, не содержат накладывающихся отражений, и, во-вторых, для определения a должно выполняться условие

$$\frac{(h^2 + k^2)^{1/2}}{a} \gg \frac{l}{c} \quad \text{для тетрагональной сингонии;}$$

$$\frac{(h^2 + k^2 + hk)^{1/2}}{a} \gg \frac{l}{c} \quad \text{для гексагональной сингонии;}$$

а для определения параметра c

$$\frac{(h^2 + k^2)^{1/2}}{a} \ll \frac{l}{c} \quad \text{для тетрагональной сингонии;}$$

$$\frac{(h^2 + k^2 + hk)^{1/2}}{a} \ll \frac{l}{c} \quad \text{для гексагональной сингонии.}$$

Съемка на дифрактометре

Большинство систематических погрешностей, связанных с влиянием геометрии съемки, на дифрактометре исключаются при экстраполяции к $\theta = 90^\circ$ по $\cos^2 \theta$ или съемкой с внутренним или внешним эталоном.

Для устранения инерции интегрирующего прибора используют запись отражения при движении счетчика в сторону больших углов $2\theta^+$, а затем меньших углов $2\theta^-$. Тогда правильное значение положения линии будет $2\theta = (2\theta^+ + 2\theta^-)/2$.

Определение размеров кристаллитов и микронапряжений

Измерение дисперсности исходного сырья и шихты после помола, а также возникающих в результате помола микронапряжений является важной задачей, решение которой позволяет оптимизировать процесс получения ферритов.

Рентгенографическое определение размеров кристаллитов (когерентно рассеивающих блоков) и микронапряжений основано на измерении ширины (или профиля) линии. Под шириной линии понимается величина, равная отношению интегральной интенсивности (площади) линии к ее высоте: $B = I_{\text{инт}}/I_{\text{max}}$ (в радианах). Чем больше микронапряжения (отклонения параметров элементарной ячейки от средних значений) и меньше размеры кристаллитов, тем шире дифракционная линия. Размеры кристаллитов начинают сказываться на расширении линии, если они меньше 1000 Å.

Если расширение линий обусловлено только размерами блоков, то для кубических кристаллов средние размеры блоков в направлении, перпендикулярном отражающей плоскости (hkl), равны

$$L = a/\beta \cos \theta \text{ Å}, \quad (380)$$

где β — выражена в радианах, соответствующих 2θ .

Если дисперсность отсутствует, то микронапряжения равны

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\beta}{4} \operatorname{ctg} \theta, \quad (381)$$

или в абсолютных величинах напряжение

$$\sigma \approx \frac{\Delta a}{a} E,$$

где E — модуль упругости.

В случае образцов, имеющих и микронапряжения, и малые размеры блоков, истинная ширина линии равна

$$\beta = m \int_{-\infty}^{\infty} M(x) N(x) dx, \quad (382)$$

где m и $M(x)$ — часть расширения линии и функция распределения интенсивности, соответствующие размерам блоков; n и $N(x)$ — то же, микронапряжениям.

Рентгеноструктурный анализ ферритов со структурой шпинели

Методы рентгеноструктурного анализа основаны на зависимости дифракционных интегральных интенсивностей от положения атомов в элементарной ячейке и их атомного номера.

Рассмотрим определение катионного распределения и кислородного параметра методом проб и ошибок на примере системы твердых растворов MgFe_2O_4 — MgCr_2O_4 со структурой типа шпинели.

Запишем исследуемую систему в виде $\text{Mg}_x\text{Fe}_{1-x}[\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{Cr}_x]\text{O}_4$, где x — доля ионов магния в тетраэдрических (A) положениях; t — количество ионов хрома в формульной единице ($0 \leq t \leq 2$)*.

* Предполагается, что ионы Cr^{3+} находятся только в B -положениях.

ТАБЛИЦА 71

Значения тригонометрических функций для вычисления структурной амплитуды в структуре шпинели (начало координат — в центре симметрии $3m$)

| hkl | c_A | c_B | c_k | |
|-------|--------------|-------|---|-----------------------------|
| | | | через Δ | через δ |
| 111 | $-4\sqrt{2}$ | 8 | $8(\sin 3\Delta + 3 \sin \Delta)$ | $96\pi\delta$ |
| 220 | -8 | 0 | $-16(1 - \cos 4\Delta)$ | $-512\pi^2\delta^2$ |
| 311 | $-4\sqrt{2}$ | -8 | $8(-\sin 5\Delta + 2 \sin 3\Delta + \sin \Delta)$ | $32\pi\delta$ |
| 222 | 0 | 16 | $-8(\cos 6\Delta + 3 \cos 2\Delta)$ | $-32(1 - 24\pi^2\delta^2)$ |
| 400 | -8 | 16 | $32 \cos 4\Delta$ | $32(1 - 32\pi^2\delta^2)$ |
| 331 | $4\sqrt{2}$ | -8 | $8(\sin 7\Delta + \sin 5\Delta - 2 \sin \Delta)$ | $160\pi\delta$ |
| 422 | 8 | 0 | $-8(2 \cos 4\Delta - \cos 8\Delta - 1)$ | $-512\pi^2\delta^2$ |
| 511 | $4\sqrt{2}$ | 8 | $8(\sin 7\Delta + 2 \sin 5\Delta - \sin 3\Delta)$ | $224\pi\delta$ |
| 333 | $4\sqrt{2}$ | 8 | $-8(\sin 9\Delta + 3 \sin 3\Delta)$ | $-288\pi\delta$ |
| 440 | 8 | 16 | $32 \cos^2 4\Delta$ | $32(1 - 64\pi^2\delta^2)$ |
| 531 | $4\sqrt{2}$ | -8 | $-8(\sin 9\Delta - \sin 7\Delta + \sin 3\Delta + \sin \Delta)$ | $-96\pi\delta$ |
| 442 | 0 | 0 | $+8(-\cos 10\Delta - \cos 6\Delta + 2 \cos 2\Delta)$ | $2048\pi^2\delta^2$ |
| 620 | 8 | 0 | $-16(\cos 4\Delta - \cos 8\Delta)$ | $-1536\pi^2\delta^2$ |
| 533 | $-4\sqrt{2}$ | -8 | $8(\sin 11\Delta - 2 \sin 5\Delta + \sin \Delta)$ | $32\pi\delta$ |
| 622 | 0 | 16 | $-8(\cos 10\Delta + 2 \cos 6\Delta + \cos 2\Delta)$ | $-32(1 - 88\pi^2\delta^2)$ |
| 444 | -8 | 16 | $8(\cos 12\Delta + 3 \cos 4\Delta)$ | $32(1 - 96\pi^2\delta^2)$ |
| 551 | $-4\sqrt{2}$ | 8 | $8(\sin 11\Delta + \sin 9\Delta + 2 \sin \Delta)$ | $352\pi\delta$ |
| 711 | $4\sqrt{2}$ | -8 | $8(-\sin 9\Delta + 2 \sin 7\Delta + \sin 5\Delta)$ | $160\pi\delta$ |
| 642 | -8 | 0 | $-8(\cos 8\Delta + 1 - \cos 4\Delta - \cos 12\Delta)$ | $-1536\pi^2\delta^2$ |
| 731 | $-4\sqrt{2}$ | -8 | $8(\sin 11\Delta + \sin 9\Delta - \sin 5\Delta + \sin 3\Delta)$ | $288\pi\delta$ |
| 553 | $-4\sqrt{2}$ | -8 | $-8(\sin 13\Delta + \sin 7\Delta - 2 \sin 3\Delta)$ | $-224\pi\delta$ |
| 733 | $-4\sqrt{2}$ | 8 | $-8(\sin 13\Delta + 12 \sin 7\Delta - \sin \Delta)$ | $-448\pi\delta$ |
| 644 | 0 | 0 | $-8(\cos 14\Delta + \cos 2\Delta - 2 \cos 6\Delta)$ | $-2048\pi^2\delta^2$ |
| 660 | -8 | 0 | $-16(1 - \cos 12\Delta)$ | $-4608\pi^2\delta^2$ |
| 822 | -8 | 0 | $-8(2 \cos 8\Delta - \cos 4\Delta - \cos 12\Delta)$ | $-512\pi^2\delta^2$ |
| 751 | $-4\sqrt{2}$ | -8 | $8(\sin \Delta + \sin 3\Delta + \sin 11\Delta - \sin 13\Delta)$ | $32\pi\delta$ |
| 555 | $4\sqrt{2}$ | 8 | $8(\sin 15\Delta + 3 \sin 5\Delta)$ | $480\pi\delta$ |
| 662 | 0 | 16 | $-8(\cos 14\Delta + \cos 10\Delta + 2 \cos 2\Delta)$ | $-32(1 - 152\pi^2\delta^2)$ |
| 840 | -8 | 16 | $16(\cos 12\Delta + \cos 4\Delta)$ | $32(1 - 160\pi^2\delta^2)$ |
| 911 | $-4\sqrt{2}$ | 8 | $8(\sin 11\Delta + 2 \sin 9\Delta - \sin 7\Delta)$ | $352\pi\delta$ |
| 753 | $4\sqrt{2}$ | -8 | $8(\sin 15\Delta - \sin 9\Delta + \sin 5\Delta - \sin \Delta)$ | $-320\pi\delta$ |

Примечание. $\Delta = 360\alpha - 135^\circ$, $\delta = \Delta/360$, т. е. $\alpha = 0,375 + \delta$.

Позиции атомов в элементарной ячейке шпинели в случае совмещения начала прямоугольных координат с центром ее симметрии $3m$, выражаются в долях периода элементарной ячейки: трансляции (000); $0\ 1/2\ 1/2$; $1/2\ 0\ 1/2$; $1/2\ 1/2\ 0$ + 8 (a) $1/8\ 1/8\ 1/8$; $7/8\ 7/8\ 7/8$ — тетраэдрические (A) положения катионов; 16 (d) $1/2\ 1/2\ 1/2$; $1/2\ 1/4\ 1/4$; $1/4\ 1/2\ 1/4$; $1/4\ 1/4\ 1/2$ — октаэдрические (B) положения катионов; 32 (e) $u, 1/4 - u, 1/4 - u; 1/4 - u, u, 1/4 - u; 1/4 - u, 1/4 - u, u; u, 3/4 + u, 3/4 + u; 3/4 + u, u, 3/4 + u; 3/4 + u, 3/4 + u, u$ — положения ионов кислорода.

Из интернациональных таблиц (см. список литературы в конце главы) для пространственной группы шпинели $Fd3m$ тригонометрическая функция экр $2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)$, входящая в структурную амплитуду, для координат типа xxx может быть представлена в виде:

$$c = M \left\{ \cos 2\pi [(h+k+l)x] + \cos 2\pi \left[(h+k-l)x - \frac{h+k}{4} \right] + \cos 2\pi \left[(h-k+l)x - \frac{l+h}{4} \right] + \cos 2\pi \left[-h+k+l)x - \frac{k+l}{4} \right] \right\}, \quad (383)$$

где M — 2,4 или 8 соответственно для тригонометрических функций тетраэдрических (c_A), октаэдрических (c_B) и кислородных (c_k) ионов. Подставляя координаты типа xxx ионов в эквивалентных положениях $8a$, $16d$ и $32e$, а также индексы отражений hkl , получим численные значения тригонометрических функций (табл. 71).

Определение координат кислорода и катионного распределения в структуре типа граната

Структура граната относится к пространственной группе $Ia3d$. Определение координат кислорода (кислородных параметров x, y, z) методом рентгеноструктурного анализа производится на монокристалле, так как вклад кислорода в смешанные катион-анионные отражения мал, а чисто кислородные отражения, за исключением (431), не выявляются на дифрактограмме от поликристалла. Отражения, в которые дают вклад только атомы кислорода, имеют следующие индексы:

- 1) h, k — нечетные, $l = 4n$ (n — нечетные);
- 2) $h = 8n$; $k = 2m$; $l = 0$ (n, m нечетные);
- 3) $h = 4n + 2$; $k = 4m + 2$; $l = 4p + 2$ ($n \neq m \neq p$);
- 4) $h = 8n + 4$; $k = 8m + 4$; $l = 4p + 2$ ($n \neq m$).

Для этих отражений структурная амплитуда $F_{hkl} = f_k C_k$, где f_k — атомная амплитуда рассеяния O^{2-} .

Тригонометрический множитель C и координаты атомов для пространственной группы $Ia3d$ приведены в интернациональных таблицах. Экспериментально было установлено, что в гранатах координаты x и y связаны линейной зависимостью

$$y = kx + b, \quad (384)$$

где $k = -1,02976 \pm 0,00027$; $b = 0,08411 \pm 0,00001$. С помощью этой зависимости расчетом найдены кислородные отражения, сильно зависящие от изменения координат x и y и слабо зависящие от координаты z : (840), (941), (10.6.2), а также отражения (417), (4.1.11), (12.3.1), на интенсивность которых наряду с x и y значительно влияет координата z . На рис. 185 показаны расчетные зависимости отношений структурных амплитуд F_{411}/F_{840} и $F_{941}/F_{10.6.2}$ от изменения x , которые встречаются в гранатах. Определив из эксперимента эти отношения, находят координату x . Затем строят график зависимости $F_{411}/F_{12.3.1}$ и $F_{4.1.11}/F_{12.3.1}$ от z , используя полученное значение x и y [формула (384)]. По

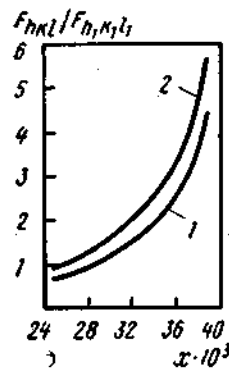


Рис. 185. Зависимость расчетных отношений структурных амплитуд $F_{hkl}/F_{h, k, l}$ (1) F_{440}/F_{211} , F_{440}/F_{321} (2) от координаты кислорода x в структуре граната

существляется совмещение осей зон с осью гониометра. Чтобы уменьшить влияние экстинкции, сферу закалывают в жидком азоте.

Катионное распределение в поликристаллических гранатах определяется, как и для шпинели, методом проб и ошибок. Например, для твердого раствора иттриевого алюмоферрограната $\{Y_3\} [Al_2Fe_{2-2x}] (Al_{1-x}Fe_{3-x})O_{12}$

$$F_{hkl} = f_c C_c + f_a C_a + f_d C_d + f_h C_h,$$

где f_c, f_a, f_d — средние значения атомных амплитуд рассеяния, приходящиеся на один катион в 24с (додекаэдрических), 16а (октаэдрических) и 24d (тетраэдрических) положениях соответственно, т. е.

$$F_{hkl} = f_{Y^{3+}} C_c + \frac{1}{2} [f_{Al^{3+}} + f_{Fe^{3+}} (2-x)] C_a + \\ + \frac{1}{3} [f_{Al^{3+}} (t-x) + f_{Fe} (3-t+x)] C_d + f_{O^{2-}} C_h.$$

Наиболее чувствительными к катионному распределению для данного граната являются отношения $F_{440}/F_{211}, F_{440}/F_{321}, F_{440}/F_{311}, F_{440}/F_{321}$.

Координаты кислорода экстраполируются между $Y_3Fe_3O_{12}$ и $Y_3Al_3O_{12}$. На рис. 186 приведен расчетный график зависимости отношения F_{440}/F_{211} от количества ионов (x) Al в октаэдрах для различных составов (t). В табл. 72 приведены значения тригонометрических членов для с-, а- и d-положений. Правильность полученных результатов проверяется по фактору расхождимости

$$R = \frac{\sum_{hkl} |F_{hkl}^2 \text{эксп} - F_{hkl}^2 \text{расч}|}{\sum_{hkl} F_{hkl}^2 \text{эксп}} 100 \%,$$

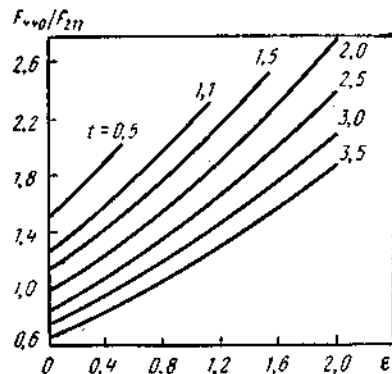


Рис. 186. Зависимость расчетных отношений структурных амплитуд от количества Al (x) в 16 (d) положениях в соединениях $\{Y_3\} [Al_2Fe_{2-2x}] (Al_{1-x}Fe_{3-x})O_{12}$

ТАБЛИЦА 72

Значения тригонометрических множителей для с-, а- и d-положений в структуре граната

| hkl | c | a | d | hkl | c | a | d | hkl | c | a | d |
|-----|-----|----|-----|--------|-----|----|-----|--------|----|----|----|
| 211 | -8 | 0 | 8 | 743 | 0 | 0 | 0 | 8.7.3 | 0 | 0 | 0 |
| 220 | -8 | 16 | -8 | 752 | -8 | 0 | -8 | 11.2.1 | -8 | 0 | 8 |
| 321 | 8 | 0 | -8 | 840 | 8 | 16 | 8 | 10.5.1 | -8 | 0 | 8 |
| 400 | 8 | 16 | 8 | 842 | -16 | 0 | -16 | 9.6.3 | -8 | 0 | 8 |
| 420 | -16 | 0 | -16 | 921 | -8 | 0 | 0 | 8.8.0 | 24 | 16 | 24 |
| 332 | 8 | 0 | -8 | 761 | -8 | 0 | 8 | 11.3.2 | 8 | 0 | -8 |
| 422 | 8 | 16 | 8 | 655 | 8 | 0 | -8 | 10.5.3 | -8 | 0 | 8 |
| 431 | 0 | 0 | 0 | 664 | 8 | 16 | 8 | 9.7.2 | -8 | 0 | 8 |
| 521 | -8 | 0 | 8 | 851 | 0 | 0 | 0 | 776 | -8 | 0 | 8 |
| 440 | -8 | 16 | -8 | 754 | 0 | 0 | 0 | 10.6.0 | -8 | 16 | -8 |
| 611 | 8 | 0 | -8 | 932 | -8 | 0 | 8 | 8.6.6 | -8 | 16 | -8 |
| 532 | 8 | 0 | -8 | 763 | -8 | 0 | 8 | 11.4.1 | 0 | 0 | 0 |
| 620 | -8 | 16 | -8 | 844 | -8 | 16 | -8 | 8.7.5 | 0 | 0 | 0 |
| 541 | 0 | 0 | 0 | 941 | 0 | 0 | 0 | 10.6.2 | 0 | 0 | 0 |
| 631 | 8 | 0 | -8 | 853 | 0 | 0 | 0 | 9.6.5 | 8 | 0 | -8 |
| 444 | -24 | 16 | -24 | 860 | 0 | 0 | 0 | 12.0.0 | 8 | 16 | 8 |
| 543 | 0 | 0 | 0 | 10.1.1 | -8 | 0 | 8 | 8.8.4 | 8 | 16 | 8 |
| 640 | 16 | 0 | 16 | 772 | 8 | 0 | -8 | 11.4.3 | 0 | 0 | 0 |
| 721 | 8 | 0 | -8 | 10.2.0 | -8 | 16 | -8 | 9.8.1 | 0 | 0 | 0 |
| 633 | -8 | 0 | 8 | 862 | -8 | 16 | -8 | 9.7.4 | 0 | 0 | 0 |
| 552 | -8 | 0 | 8 | 9.4.3 | 0 | 0 | 0 | 12.2.0 | 16 | 0 | 16 |
| 642 | 8 | 16 | 8 | 10.3.1 | 8 | 0 | -8 | 11.5.2 | 8 | 0 | -8 |
| 732 | 8 | 0 | -8 | 9.5.2 | -8 | 0 | 8 | 10.7.1 | 8 | 0 | -8 |
| 651 | 8 | 0 | -8 | 7.6.5 | 8 | 0 | -8 | 10.5.5 | -8 | 0 | 8 |
| 800 | 24 | 16 | 24 | 8.7.1 | 0 | 0 | 0 | 12.2.2 | 8 | 16 | 8 |
| 741 | 0 | 0 | 0 | 10.4.0 | -16 | 0 | -16 | 10.6.4 | 8 | 16 | 8 |
| 820 | 0 | 0 | 0 | 8.6.4 | -16 | 0 | -16 | 12.3.1 | 0 | 0 | 0 |
| 653 | -8 | 0 | 8 | 10.3.3 | 8 | 0 | -8 | 9.8.3 | 0 | 0 | 0 |
| 822 | -8 | 16 | -8 | 9.6.1 | 8 | 0 | -8 | 11.6.1 | 8 | 0 | -8 |
| 660 | -8 | 16 | -8 | 10.4.2 | 8 | 16 | 8 | 10.7.3 | 8 | 0 | -8 |
| 831 | 0 | 0 | 0 | 9.5.4 | 0 | 0 | 0 | | | | |

Уточнение структуры ферритов методом наименьших квадратов

Уточнение катионного распределения, кислородных и тепловых параметров в структурах ферритов может быть осуществлено методом наименьших квадратов с применением ЭВМ. Метод основан на сближении экспериментальных $|F_{hkl}^3|$ и вычисленных $|F_{hkl}^B|$ значений структурных амплитуд. Обычно для максимизации берется зависящая от искоемых параметров (x_j) функция

$$\Phi = \sum_{hkl} \omega_{hkl} [|F_{hkl}^3| - |F_{hkl}^B|]^2, \quad (386)$$

где ω_{hkl} — весовой множитель отражения hkl , например $1/(\Delta F_{hkl}^2)_{\text{эксп}}$.

Структурная амплитуда как функция n переменных x_j разлагается в ряд Тейлора вокруг исходных значений параметров x_{0j} :

$$|F_{hkl}^B| = |F_{hkl}^B|_0 + \sum_{j=1}^n \frac{\partial |F_{hkl}^B|}{\partial x_j} \Delta x_j, \quad (387)$$

где $\Delta x_j = x_{1j} - x_{0j}$.

$$d\Phi/dx_j = 0,$$

(388)

$$\sum_{hkl} \left\{ \omega_{hkl} [|F_{hkl}^s| - |F_{hkl}^B|] \frac{\partial |F_{hkl}^B|}{\partial x_j} \right\} = 0.$$

(389)

$$\sum_{hkl} \omega_{hkl} \left[\sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial |F_{hkl}^B|}{\partial x_j} \right)_0 \Delta x_j \right] \left(\frac{\partial |F_{hkl}^B|}{\partial x_j} \right)_0 =$$

$$= \sum_{hkl} \left\{ \omega_{hkl} [|F_{hkl}^0| - |F_{hkl}^B|] \left(\frac{\partial F_{hkl}^B}{\partial x_j} \right)_0 \right\}, \quad (390)$$

(390)

$$\left. \begin{aligned} A_{11}\Delta x_1 + A_{12}\Delta x_2 + \dots + A_{1,n}\Delta x_n &= A_1; \\ A_{21}\Delta x_1 + A_{22}\Delta x_2 + \dots + A_{2,n}\Delta x_n &= A_2; \\ .\quad.\quad.\quad.&.\\ A_{n1}\Delta x_1 + A_{n2}\Delta x_2 + \dots + A_{nn}\Delta x_n &= A_n, \end{aligned} \right\} \quad (391)$$

где

$$A_{sj} = A_{js} = \sum_{hkl} \omega_{hkl} \left(\frac{\partial |F_{hkl}^B|}{\partial x_j} \right)_0 \left(\frac{\partial |F_{hkl}^B|}{\partial x_s} \right)_0;$$

$$A_{jj} = \sum_{hkl} \omega_{hkl} \left(\frac{\partial |F_{hkl}^B|}{\partial x_j} \right)_0^2;$$

$$A_l = \sum_{hkl} \omega_{hkl} [|F_{hkl}^2| - |F_{hkl}^B|] \left(\frac{\partial |F_{hkl}^B|}{\partial x_l} \right)_0.$$

$$A_{j,j} \Delta x_j = A_j,$$

откуда

$$\Delta x_j = A_j/A_{jj}.$$

Чем ближе принятые исходные параметры x_0 к истинным, тем вероятнее получение правильных значений. В противном случае может оказаться, что найден не абсолютный минимум функции (386), а один из многочисленных более высоких ложных минимумов. Точность зависит и от количества уравнений, которых должно быть значительно больше, чем искомого параметров.

454

Так у литиевого феррита при температуре ниже 760°C возникает упорядочение типа 1:3 в расположении катионов Li^{1+} и Fe^{3+} в октаэдрической подрешетке. Пространственная группа упорядоченного литиевого феррита P4_3 или P4_3 . О степени упорядочения можно судить, сопоставляя интенсивность сверхструктурных и основных линий на рентгенограмме. Берется отношение I_{211}/I_{422} и I_{110}/I_{440} ; для $\text{Fe}(\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{O}_4$ при $u = 0,375$

$$F_{211\text{упор}} = 2(f_{\text{Fe}^{2+}} - f_{\text{Li}^{1+}}); F_{422} = -8f_{\text{Fe}^{2+}};$$

$$F_{110\text{упор}} = 2i(-f_{\text{Fe}^{2+}} + f_{\text{Li}^{+}}); F_{440} = 8f_{\text{Fe}^{2+}} + 8[f_{\text{Li}^{+}} 0,5 + f_{\text{Fe}^{2+}} 1,5] + 32f_{\text{O}^{2-}};$$

$$I_{211}/I_{422} = (C_{211}/C_{422})(F_{211}^2/F_{422}^2),$$

$$C_{211}/C_{422} = \frac{(PLG)_{211} j_{211} e^{-2B \left(\frac{\sin \phi}{\lambda}\right)_{211}^2}}{(PLG)_{422} j_{422} e^{-2B \left(\frac{\sin \phi}{\lambda}\right)_{422}^2}}$$

$$I_{211}/I_{429} = 0,326 (16,60/14,1)^2 = 0,45, \text{ a } I_{119}/I_{440} = 0,21.$$
$$x = \sqrt{\frac{(I_{211}/I_{422})_x}{(I_{211}/I_{422})_{\text{нор}}}} 100\%. \quad (392)$$

Для литиевого феррита

$$x = 149 \sqrt{(I_{211}/I_{432})_x} \% . \quad (393)$$

7. НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ И МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ ФЕРРИТОВ (КАТИОННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ, МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА)

Техника эксперимента

Нейтронграфия дополняет рентгеноструктурный метод при определении положения ионов с близкими атомными номерами. Кислородные параметры могут быть найдены нейтронграфическим методом более точно, чем методом рентгеноструктурного анализа, в связи с относительно большой амплитудой ядерного рассеяния кислорода (для сравнения: $b_{O_2} = 0,58 \cdot 10^{-12}$, $b_{Mn} = -0,37 \cdot 10^{-12}$, $b_{Fe} = 0,96 \cdot 10^{-12}$ см).

Атомные реакторы на тепловых нейтронах дают распределение скоростей нейтронов, описываемое максвелловской кривой с максимумом, соответствующим

щим $\lambda \approx 1,5 \text{ \AA}$ (рис. 187). Белый спектр нейтронов требует монохроматизации для выделения достаточно узкого интервала длин волн (на рис. 187 заштрихован). Изменением угла наклона монохроматора относительно выходящего из коллиматора пучка нейтронов можно плавно изменять длину волны. Обычно работают на коротковолновом склоне кривой (точка С на рис. 187), чтобы устранить отражения второго порядка (точка D на рис. 187). Иногда для подавления вклада вторых гармоник используют специальные избирательные фильтры, поглощающие нейтроны определенных энергий. Так, фильтр из плутония ослабляет вторую гармонику от $\lambda = 1,066 \text{ \AA}$ в 100 раз, тогда как основную гармонику только в два раза.

Интенсивность пучка нейтронов, отраженных от монохроматора, намного слабее, чем интенсивность рентгеновских лучей. Поэтому используется пучок

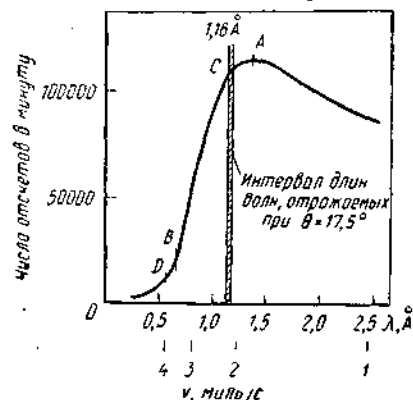


Рис. 187. Распределение интенсивности тепловых нейтронов по длинам волн

ротный магнит с сильным магнитным полем, криостат для измерения в широком интервале низких температур и нагревательное устройство для получения температур выше температуры магнитного упорядочения.

Определение катионного распределения

Интегральная интенсивность отражения нейтронов от плоскостей (hkl) цилиндрического поликристаллического образца, находящегося в пучке нейтронов, определяется следующим выражением:

$$I_{hkl} = \frac{K (f^2)_{hkl}}{\sin \nu \sin 2\nu} A_{hkl} \exp \left[-2B \left(\frac{\sin \nu}{\lambda} \right)^2 \right], \quad (394)$$

где $K = \lambda^3 I_0 V \rho' N^2 I_0 / 8\pi R \rho$ — постоянный коэффициент для данного образца и условий опыта; I_0 — интенсивность падающего на образец пучка монохроматических нейтронов с длиной волны λ ; I_0 — высота щели счетчика; V — объем образца; N — число элементарных ячеек в единице объема; ρ и ρ' — рентгеновская и кажущаяся плотность образца; R — расстояние от образца до счетчика; j — множитель повторяемости.

Структурная амплитуда ядерного рассеяния для структуры шпинели записывается аналогично амплитуде рассеяния рентгеновских лучей

$$F_{яд hkl} = c_A b_A + c_B b_B + c_k b_k, \quad (395)$$

где c_A , c_B и c_k — тригонометрические функции, имеющие те же значения, что и в формуле (383); b_A , b_B — средние значения амплитуды когерентного ядерного рассеяния нейтронов, приходящиеся на один катион в A - и B -положениях соответ-

ственно; b_k — амплитуда когерентного ядерного рассеяния нейтронов от кислорода.

Определение катионного распределения и кислородного параметра производится так же, как и рентгеноструктурным методом. Различие только в том, что в нейтронографическом методе интенсивность линий складывается из ядерного и магнитного рассеяния. Поэтому при изучении кристаллической структуры измерение интенсивностей проводят выше температуры Кюри или в магнитном поле насыщения, направленном перпендикулярно отражающим плоскостям. В этих случаях магнитное рассеяние равно нулю. Можно использовать отражения и под большими углами θ , где вклад магнитного рассеяния очень мал.

Определение магнитной структуры

Ориентация спинов в антиферро- и ферримagnetиках фиксирована и поэтому рассеяние нейтрона на различных атомах когерентно.

Дифференциальное поперечное сечение рассеяния на атом с учетом ядерного и магнитного рассеяния атома дается уравнением

$$d\sigma = b^2 + 2bpq\vec{\lambda} + p^2q^2, \quad (396)$$

где $\vec{\lambda}$ — единичный вектор в направлении поляризации падающего нейтрона; p — амплитуда магнитного рассеяния; q — вектор магнитного взаимодействия. Вектор q выражается формулой

$$\vec{q} = \vec{e} (\vec{e} \vec{m}) - \vec{m}, \quad (397)$$

$$q^2 = 1 - (\vec{e} \vec{m})^2 = \sin^2 \eta, \quad (398)$$

Здесь \vec{m} — единичный вектор в направлении магнитного момента атома; \vec{e} — единичный вектор рассеяния, нормальный отражающим плоскостям.

Структурная амплитуда магнитного рассеяния для структуры шпинели записывается аналогично структурной амплитуде ядерного рассеяния, но с учетом только магнитных ионов в элементарной ячейке

$$F_{\mu hkl} = c_A \vec{m}_A + c_B \vec{m}_B, \quad (399)$$

где c_A и c_B — те же тригонометрические функции, что и в формулах (383) и (395); \vec{m}_A , \vec{m}_B — средние значения амплитуд магнитного рассеяния, приходящиеся на один атом в A - и B -подрешетках; \vec{m}_A , \vec{m}_B — средние значения единичных векторов спинов, взятые по всем A и B магнитным ионам соответственно.

Если расположение спинов соответствует модели Нееля, то $\vec{m}_A = -\vec{m}_B$ и $|\vec{m}_A| = |\vec{m}_B| = 1$ при 0 К и тогда $F_{\mu hkl} = c_A \vec{m}_A - c_B \vec{m}_B$.

Таким образом, чтобы найти полную интенсивность рассеяния (в случае совпадения магнитной и кристаллохимической элементарной ячейки) для любого отражения, требуется рассчитать величину структурного фактора элементарной ячейки:

$$F_{hkl}^2 = F_{яд hkl}^2 + q^2 F_{\mu hkl}^2. \quad (400)$$

Для определения величины $q^2 = \sin^2 \eta$ необходимо знать относительное расположение ориентированных магнитных моментов и вектора рассеяния. Если магнитные моменты атомов параллельны рассматриваемой плоскости отражения, то $\eta = 90^\circ$ и $q^2 = 1$; когда моменты перпендикулярны отражающей плоскости, то $\eta = 0$ и $q^2 = 0$, т. е. магнитное рассеяние отсутствует. В случае немагнитного образца, у которого направления спонтанной намагниченности доменов беспорядочно распределены в пространстве, эффективное значение $q^2 = 1/3$.

Для гексагональных ферритов, у которых магнитные моменты параллельны или антипараллельны оси c , q^2 равно нулю для отражений (001) и единице — для отражений ($h\bar{h}0$).

В ферритах со структурой шпинели и граната, как правило, магнитная ячейка совпадает с кристаллографической и поэтому в большинстве случаев магнитные отражения накладываются на ядерные.

8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ФЕРРИТОВ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ И МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Метод мессбауэровской спектроскопии

Эффект ядерного гамма-резонанса (ЯГР) в настоящее время широко применяется в экспериментальных исследованиях в физике твердого тела, в физической химии и ядерной физике.

Аппаратура для изучения ЯГР состоит из подвижного радиоактивного источника γ -лучей, исследуемого вещества (поглотителя) и детектора (рис. 188).

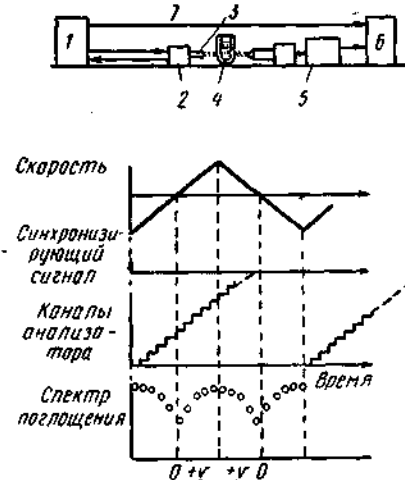


рис. 188. Блок-схема ЯГР спектрометра: 1 — генератор, управляющий движением; 2 — электромеханический вибратор и измеритель скорости; 3 — источник; 4 — поглотитель в Дьюаре; 5 — сцинтилляционный спектрометр; 6 — временной анализатор; 7 — синхронизирующий импульс

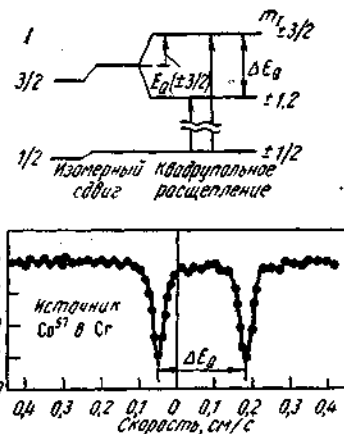


рис. 189. Схема расщепления ядерных уровней в электрическом поле (квадратное поле) для изотопов Fe^{57} , Sn^{119} , Te^{125} и др. (переход $3/2 \rightarrow 1/2$) и спектр поглощения Fe^{2+} в биферроцене при 20 К

Случай квадрупольного расщепления мессбауэровской линии ядра Fe^{57} двухвалентного железа показан на рис. 189. Величина расщепления ΔE_Q определяется по формуле

$$E_Q = \tilde{Q} \text{ grad } \vec{E}$$

(при условии аксиальной симметрии градиента поля); если подставить значение спина возбужденного состояния ядра $Fe^{57} I = 3/2$, а для m_I — два возможных значения $3/2$ и $1/2$, то получим

$$\Delta E_Q = E_Q(3/2; 3/2) - E_Q(3/2; 1/2) = \frac{1}{2} e q Q.$$

Эта величина измеряется экспериментально.

Квадрупольное расщепление может наблюдаться и в случае окружения кубической симметрии, если в веществе есть магнитное взаимодействие. С учетом этого магнитного взаимодействия симметрия понижается.

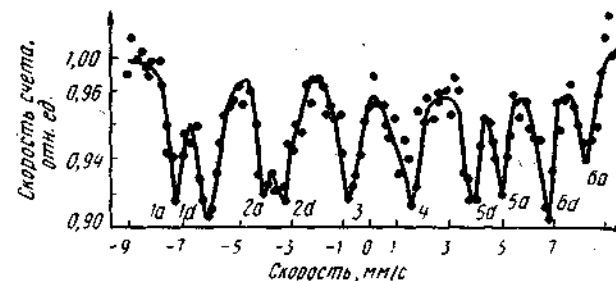


рис. 190. Спектр резонансного поглощения γ -квантов ядра Fe^{57} в $Y_2Fe_2O_7$

Электрическое взаимодействие точечного заряда ядра с электронной оболочкой приводит к сдвигу ядерных уровней и смещению линий γ -поглощения — изомерному (химическому) сдвигу.

Рассмотрим экспериментальные результаты изучения ферритов методом ЯГР на примере иттриевого феррограната (рис. 190).

Спектр состоит из наложения двух зеемановских секстиплетов от ядер Fe^{57} в октаэдрических (а) и тетраэдрических (d) положениях. Интенсивность линий пропорциональна количеству ядер Fe^{57} , находящихся в данной кристаллографической позиции и поэтому интенсивность тетраэдрических (d) ядер в 1,5 раза больше, чем интенсивность октаэдрических (а) ядер. Из спектра видно, что эффективные магнитные поля для ядер в октаэдрических положениях $H_{eff}(a) = 490$ кЭ больше, чем для ядер в тетраэдрических положениях $H_{eff}(d) = 390$ кЭ (расстояния $1a - 6a$ и $2a - 5a$ больше, чем соответствующие $1d - 6d$ и $2d - 5d$). Такое различие эффективных магнитных полей объясняется большей степенью ковалентности в тетраэдрических положениях, большим дипольным взаимодействием ядер в этих положениях с соседними.

Перекрытие электронных оболочек Fe^{3+} и O^{2-} , т. е. примешивание к $3d$ -оболочке Fe^{3+} s -электронов увеличивает положительный вклад в $H_{eff}(d)$ на ядре железа и уменьшает абсолютное значение поля.

Примешивание к $3d$ -оболочке Fe^{3+} s -электронов увеличивает экранирование $3s$ -электронов Fe^{3+} $3d$ -оболочкой и приводит к «размыванию» волновой функции $3s$ -электронов на ядре, тем самым уменьшая изомерный сдвиг. Так как указанное примешивание больше в (d) положении, то изомерный сдвиг $\delta E(d) < \delta E(a)$ (0,29 и 0,47 мм/с соответственно *).

* δE относительно линии испускания Co^{57} в нержавеющей стали.

Изучение области спектра вблизи основной энергии γ -лучей, испускаемых источником, осуществляется методом модуляции движения источника. При движении источника частота испускаемых им γ -квантов изменяется на основании линейного эффекта Доплера и условия резонанса поглощения нарушаются.

Частота (энергия) является линейной функцией скорости движения источника относительно поглотителя и регистрация интенсивности прошедших через образец (поглотитель) гамма-квантов производится в функции скорости. Достаточно небольшого изменения скорости источника (порядка нескольких см/с), чтобы зарегистрировать мессбауэровский спектр поглощения. Отсюда видна необыкновенно большая чувствительность этого резонансного метода: на уровне скорости γ -кванта $3 \cdot 10^{10}$ см/с можно измерить незначительное изменение энергии его, перемещая источник со скоростью 10^{-2} см/с.

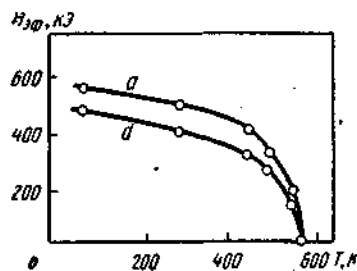


Рис. 191. Температурная зависимость эффективных магнитных полей на ядрах Fe^{3+} в a - и d - подрешетках $\text{Y}_2\text{Fe}_6\text{O}_{12}$.

дающего с осью легкого намагничивания и направлением оси симметрии градиента электрического поля

$$\Delta E_{\text{к.р}}^{\text{изм}} = \Delta E'_{\text{к.р}} (3 \cos \theta - 1)/2, \quad (401)$$

где $\Delta E'_{\text{к.р}}$ — истинное квадрупольное расщепление ядерного уровня со спином $3/2$.

В поликристалле θ меняется от кристаллита к кристаллиту от 0 до π , что и приводит к уширению линий поглощения, затрудняющему разрешение квадрупольного расщепления. Выше T_c , когда магнитное упорядочение отсутствует $\Delta E_{\text{к.р}}^{\text{изм}} = \Delta E'_{\text{к.р}}$ и квадрупольное расщепление может быть разрешено.

Измерение температурных зависимостей параметров ЯГР спектров показало уменьшение $H_{\text{эф}}$ с ростом температуры и корреляцию между $H_{\text{эф}}$ и намагниченностью насыщения подрешетки (рис. 191).

Рентгеновская спектроскопия

Рентгеновский спектральный анализ позволяет изучать электронную структуру вещества, т. е. определять параметры зонной структуры. Современные рентгеновские спектрометры обнаруживают тонкую структуру рентгеновских спектров эмиссии и поглощения. Магнитные, электрические, тепловые, оптические и другие свойства ферритов в значительной степени определяются их электронной структурой, поэтому исследование их электронных свойств позволит создать современную электронную теорию ферритов.

Длина волны рентгеновской эмиссионной линии в молекуле, измеренная по центру тяжести или максимальной интенсивности, будет больше или меньше длины волны излучения свободных атомов в зависимости от того, энергия какого из уровней, начального или конечного, подверглась большему изменению. Длину волны атома в соединении можно сопоставить с длиной волны соответствующего свободного иона с дробным зарядом и говорить об эффективном заряде атома в соединении.

В табл. 73 приведены смещения $k_{\alpha 1,2}$ -линий для конфигурации $3d^n$ по сравнению с конфигурацией $3d^n$. Число n соответствует числу валентных электронов в нейтральном атоме.

Экспериментально показано, что смещение $k_{\alpha 1,2}$ -линий элементов III периода для соединений, где элементы

Ионы железа в d - и a -положениях решетки граната не имеют строго кубической симметрии окружения и на них действуют дипольные поля от соседних ионов Fe^{3+} . Опыт показывает, что большее квадрупольное расщепление испытывают ионы в d -положениях (0,93 мм/с), т. е. дипольное поле на ионе Fe^{3+} в этих положениях больше, чем в a -положениях (0,47 мм/с).

Квадрупольное расщепление уровней ядра Fe^{57} на поликристаллических образцах феррогранатов ниже температуры Кюри не наблюдается из-за того, что электрическое взаимодействие во много раз меньше магнитного и зависит от угла θ между направлением эффективного магнитного поля, совпадающего с осью легкого намагничивания и направлением оси симметрии градиента электрического поля

ТАБЛИЦА 73

Смещение $k_{\alpha 1,2}$ -линий для некоторых нейтральных атомов

| Элемент | $\Delta E_{k_{\alpha 1,2}}$ при заряде иона k , эВ | | |
|---------|--|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 |
| Ti | -0,12 | -0,49 | -1,34 |
| V | -0,13 | -0,54 | -1,22 |
| Cr | -0,11 | -0,70 | -1,29 |
| Mn | -0,19 | -0,59 | -1,22 |
| Fe | -0,17 | -0,53 | -1,10 |
| Co | -0,06 | -0,54 | -1,09 |
| Ni | -0,27 | -0,68 | -1,24 |

имеют максимальную степень окисления, т. е. все валентные электроны n принимают участие в связи

$$\Delta E_{k_{\alpha 1,2}} = kn^2, \quad (402)$$

где k — постоянная для данной связи; она увеличивается в ряду C, N, O, F .

Эффективный заряд атома в соединении (число удаленных внешних электронов) можно найти, используя формулу, связывающую сдвиг $\Delta E_{k_{\alpha 1,2}}$ $k_{\alpha 1,2}$ -дублета с потенциалом ионизации I_i i -электрона:

$$\Delta E_{k_{\alpha 1,2}} \sim E_{k_{\alpha 1,2}} \sum_i^q \sqrt{I_i}. \quad (403)$$

Величину химического сдвига основной линии рентгеновского спектра для элементов III, IV и V периодов, возникающей при электронном переходе между i - и j -уровнями, можно определить по формуле

$$\Delta E_{ij} = \sum_i C_{ij}^i \Delta \alpha_i. \quad (404)$$

C_{ij}^i могут быть вычислены, если известны волновые функции свободного атома

$$\Delta \alpha_i = \Delta q_i(r_s)/Q_i(r_s),$$

где $\Delta q_i(r_s)$ — изменение парциального вклада электронов с орбитальным моментом l в заряд, заключенный внутри сферы радиуса r_s ; $Q_i(r_s)$ — соответствующий вклад в заряд, заключенный внутри той же сферы одного валентного электрона с орбитальным моментом l в случае свободного атома.

В области локализации внутренней электронной оболочки эти величины не зависят от r_s (практически до $0,85r_k$, где r_k — ковалентный радиус). Теоретические расчеты показывают, что в рамках одного периода таблицы Менделеева коэффициенты C_{ij}^i , связывающие химический сдвиг с эффективными числами заполнения, растут по линейному закону при увеличении z .

Химический сдвиг $k_{\beta 1}$ -линии для элементов IV и V периодов в 1,3—1,5 раза, а $k_{\beta 2}$ -линии — в 2—3 раза превышают сдвиги k_{α} -линий.

Для элементов одной группы таблицы Менделеева величина химического сдвига с ростом z падает: $k_{\alpha}\text{Si}^{4+}$ 1,75; $k_{\alpha}\text{Ge}^{4+}$ 0,78; $k_{\alpha}\text{Sn}^{4+}$ 0,34 эВ.

Полный анализ сдвигов различных линий рентгеновского спектра для элементов IV и V периодов позволяет определить эффективные числа заполнения. Однако использование величины химического сдвига часто недостаточно для определения эффективных чисел заполнения и необходимо привлекать дополнительные экспериментальные данные.

Теоретическая форма линии описывается дисперсионной формулой, симметричной относительно максимума интенсивности, имеющего место при $\nu = \nu_{if}$:

$$I_\nu d\nu = \frac{\gamma_{if} I_i}{\left(\frac{\nu_{if}}{2}\right)^2 + 4\pi^2(\nu - \nu_{if})^2} d\nu. \quad (405)$$

Полная ширина линии на середине максимума интенсивности определяется величиной γ_{if} :

$$(\Delta\nu)_{if} = \gamma_{if}/2\pi (\Delta E)_{if} = h(\Delta\nu)_{if} = (\Delta E)_i + (\Delta E)_f.$$

Асимметричность принято характеризовать отношением длинноволнового отрезка α ширины линии к ее коротковолновому отрезку β ; индекс асимметрии $a = \alpha/\beta$ (рис. 192). Как правило, $a \geq 1$. Максимальный индекс асимметрии $k_{\alpha 1}$ и $k_{\alpha 2}$ у Fe и убывает в обе стороны (к 21 Sc и 28 Ni) за счет недостроенной $3d$ -оболочки. Это объясняется взаимодействием спинов $2p$ -электронов со спинами незаполненных $3d$ -электронов. Энергия обменного взаимодействия $2p$ - и $3d$ -электронов зависит от направления спинов $3d$ -электронов. Если $3d$ -электроны имеют n_1 спинов одного направления и n_2 другого, то каждая группа вносит свою по-

Смещение максимума и центра тяжести линий $k_{\alpha 1,2}$, $k_{\beta 1}$, $k_{\beta 2}$ в оксидах и ферритах по отношению к металлу, эффективный заряд и его распределение по 3d (x_{3d}) и 4s (x_{4s})-электронам

| Соединение | Число валентных электронов | Число неспаренных электронов | Смещение максимума ΔE , эВ | | | | Смещение центра тяжести ΔE , эВ | | Эффективный заряд q | x_{3d} | x_{4s} |
|--|----------------------------|------------------------------|------------------------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|---|-----------------------|-----------------------|----------|----------|
| | | | $k_{\alpha 1} \pm 0,05$ | $k_{\alpha 2} \pm 0,05$ | $k_{\beta 1} \pm 0,1$ | $k_{\beta 2} \pm 0,5$ | $k_{\alpha 1,2}$ | $k_{\beta 1}, \beta'$ | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| MgO | 2 | 0 | 0,20 | — | — | — | 0,20 | — | 1,1 | — | — |
| MgFe ₂ O ₄ | 2 | 0 | 0,10 | — | — | — | 0,10 | — | 0,55 | — | — |
| FeO | 2 | 4 | 0,35 | -0,12 | 0,8 | -2,7 | -0,09 | 0,24 | 1,75 | 0,58 | 1,17 |
| Fe ₂ O ₃ | 3 | 5 | 0,37 | -0,33 | 1,3 | -1,9 | -0,30 | -0,05 | 1,99 | 1,06 | 0,93 |
| Fe ₃ O ₄ | 2,3 | 4-5 | 0,13 | -0,19 | 0,6 | -2,8 | -0,19 | 0,10 | 1,92 | 0,83 | 1,09 |
| MgFe ₂ O ₄ | 3 | 5 | 0 | -0,19 | 0,3 | -1,2 | -0,38 | 0,24 | 1,44 | 1,02 | 0,42 |
| MnFe ₂ O ₄ | 2,3 | 4-5 | 0,13 | -0,35 | 0,6 | -1,6 | -0,24 | 0,05 | 2,06 | 0,96 | 1,10 |
| Mn _{1,33} Fe _{1,67} O ₄ | 2,3 | 4-5 | 0,02 | -0,27 | 0,8 | -1,0 | -0,06 | 0,22 | 1,44 | 0,44 | 1,00 |
| MnO | 2 | 5 | 0,32 | -0,19 | 0,65 | -1,8 | -0,16 | 0,10 | 1,75 | 0,67 | 1,08 |
| Mn ₂ O ₃ | 3 | 4 | 0,20 | -0,31 | 0,8 | -1,5 | -0,20 | 0,08 | 2,00 | 0,80 | 1,20 |
| Mn ₂ O ₄ | 2,3 | 4-5 | 0,25 | -0,22 | 1,2 | -2,2 | -0,18 | -0,09 | 1,89 | 0,74 | 1,15 |
| MnO ₂ | 4 | 3 | -0,10 | -0,40 | 0,3 | -1,2 | -0,32 | -0,08 | 2,15 | 1,05 | 1,10 |
| MnFe ₂ O ₄ | 2,3 | 4-5 | 0 | -0,28 | 1,25 | -2,0 | -0,22 | 0,05 | 2,05 | 0,85 | 1,20 |
| Mn _{1,33} Fe _{1,67} O ₄ | 2-3 | 4-5 | 0,15 | -0,27 | 1,2 | -1,5 | -0,07 | 0,18 | 1,40 | 0,42 | 0,98 |

правку к энергии 2p-электронов (переход $k_{\alpha 1}$ и $k_{\alpha 2}$ (от 1s к 2p)) и этот уровень несколько расширяется. Если $n_1 = n_2$, т. е. все электроны 3d-уровня спарены, то форма $k_{\alpha 1}$ и $k_{\alpha 2}$ будет симметричной. Индекс асимметрии зависит и от характера химической связи. Так, у $k_{\alpha 1}$ Ni $a = 1,26$, а у NiS $a = 0,72$; для Ni₂O₃ меняется от 0,85 до 1,37 в зависимости от условий получения. Для сплавов Ni—Cu a_{Mn} меняется от 1,03 до 1,67, а для Cu $k_{\alpha 1}$ от 1,02 до 2,15. Меняется и ширина линии. Индекс асимметрии зависит и от температуры этого сплава (выше и ниже T_c) — он меняется от 2,12 до 1,32 у Ni и от 0,92 до 1,61 у Cu при переходе из парамагнитного состояния в ферромагнитное.

В качестве примера рассмотрим экспериментальное определение валентного состояния железа и марганца в магнетите, марганцевом и магниевом ферритах. С помощью рентгеновского микроанализатора MS-46 изучалось смещение линий $k_{\alpha 1}$, $k_{\alpha 2}$, $k_{\beta 1}$ и $k_{\beta 2}$ относительно металла. Оказалось, что смещение $k_{\alpha 1}$ -линий Fe и Mn в ферритах значительно меньше, чем в оксидах (табл. 74). Это объясняется различным характером взаимодействия внешних электронов с электронами L_{111} и L_{11} подуровней и различной степенью вовлечения в связь валентных электронов для Fe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺ и Mg²⁺. При переходе от MgO к MgFe₂O₄ наблюдается меньшее смещение $k_{\alpha 1}$ Mg, что связывают с увеличением экранирования иона Mg ионом Fe. В свою очередь Mg влияет на положение линий Fe и уменьшает смещение $k_{\alpha 1}$, $k_{\beta 1}$ и $k_{\beta 2}$ -линий Fe по сравнению с этими линиями у Fe₂O₄.

Расчет изменения эффективного заряда для Mg проводится по формуле (403), а для Fe из системы уравнений:

$$\Delta E_{k_{\alpha 1,2}} = -0,36x_{3d} + 0,1x_{4s}; \quad (\text{для } x_{3d} \leq 1);$$

$$\Delta E_{k_{\alpha 1,2}} = -0,36 - 0,57(x_{3d} - 1) + 0,1x_{4s} \quad (\text{для } x_{3d} \geq 1);$$

$$\Delta E_{k_{\beta 1,2}} = -0,4x_{3d} + 0,4x_{4s},$$

где $\Delta E_{k_{\alpha 1,2}}$ — смещение центра тяжести $k_{\alpha 1,2}$ -дублета; x_{3d} и x_{4s} — изменения эффективного числа 3d и 4s-электронов. По отношениям интенсивностей L_{β}/L_{α} можно оценить отношение Fe²⁺/Fe³⁺ и Mn²⁺/Mn³⁺ (табл. 75). Отношение L_{β}/L_{α} уменьшается с повышением валентности и зависит от типа связи. Как видно из табл. 75, эта величина значительно больше для связей Fe—O—Ti и Mn—O—Si, чем для Fe—O—Fe и Mn—O—Mn.

ТАБЛИЦА 75

Отношение интенсивностей L_{β}/L_{α} для Mn и Fe

| Соединения марганца | L_{β}/L_{α} | Соединения железа | L_{β}/L_{α} | Соединения марганца | L_{β}/L_{α} | Соединения железа | L_{β}/L_{α} |
|--------------------------------|------------------------|--------------------------------|------------------------|----------------------------------|------------------------|----------------------------------|------------------------|
| Mn | 0,09 | Fe | 0,095 | Mn ₂ O ₃ | 0,42 | Fe ₂ O ₃ | 0,38 |
| Mn _{1-x} O | 0,65 | Fe _{1-x} O | 0,50 | Mn ₂ SiO ₄ | 0,33 | FeTiO ₃ | 0,84 |
| Mn ₂ O ₄ | 0,49 | Fe ₂ O ₄ | 0,42 | Mn ₂ SiO ₄ | 0,85 | Fe ₂ SiO ₄ | 0,79 |

Магнитная сверхтонкая структура возникает вследствие взаимодействия дипольного магнитного момента ядра μ с магнитным полем на ядре H , создаваемым электронами атома.

Уровни энергии ядра описываются выражением

$$E_m = -\mu H m_I / I = -g \mu_N H m_I \quad m_I = I, I-1, \dots, -I, \quad (406)$$

где μ_N — ядерный магнетон; g — гиромагнитное отношение (ядерный g -фактор); m_I — магнитное квантовое число; I — спин ядра.

Согласно выражению (406) имеется $2I+1$ равностоящих друг от друга уровней, причем расстояние между соседними уровнями равно $g \mu_N H$, а между наивысшим и наивысшим $2g \mu_N H$.

В эффекте Мессбауэра наблюдаются γ -переходы между двумя ядерными уровнями, каждый из которых может иметь магнитную сверхтонкую структуру. Каждый γ -квант соответствует определенному переходу с некоторого магнитного подуровня возбужденного состояния ядра на подуровень основного состояния.

Магнитное сверхтонкое взаимодействие (406) содержит ядерный параметр — магнитный момент μ_N и атомный параметр H , которые нельзя определить на опыте в отдельности. Однако, прикладывая сильное внешнее магнитное поле, можно измерить получившееся расщепление.

Магнитные моменты основных состояний стабильных изотопов известны из опытов по парамагнитному резонансу. Зная момент основного состояния и измеряя мессбауэровскую сверхтонкую структуру, можно найти как $\mu_{\text{ядро}}$, так и $H_{\text{эф}}$.

Ферро-, ферри- или антиферромагнитные вещества имеют достаточно большие эффективные поля, чтобы получить хорошо разрешенную сверхтонкую структуру.

Магнитная сверхтонкая структура позволяет определить эффективное поле $H_{\text{эф}}$, действующее на ядро. Одним из источников магнитного взаимодействия является непосредственное взаимодействие s -электронов с ядром, которое называют контактным взаимодействием Ферми. Его можно записать в виде

$$H_s = -\frac{16\pi}{3} \mu_B \sum (\rho_{n+} - \rho_{n-}), \quad (407)$$

где ρ_{n+} и ρ_{n-} — спиновые плотности на ядре s -электронов n -ной оболочки со спинами, направленными параллельно или антипараллельно магнитному полю; μ_B — магнетон Бора.

Различие в плотности s -электронов существует даже в заполненных s -оболочках, если атом содержит частично заполненные магнитные оболочки, например $3d$ -оболочки.

Обменное взаимодействие между поляризованной d -оболочкой со спином вверх и s -электроном со спином вверх приводит к притяжению, тогда как взаимодействие этой d -оболочки и s -электрона со спином вниз — к отталкиванию. В результате радиальные части волновых функций этих двух s -электронов оказываются различными: одна из них притягивается к ядру, а другая — выталкивается наружу, и спиновые плотности на ядре от этих двух электронов уже не компенсируются и создается поле, обусловленное контактным взаимодействием Ферми.

Другим механизмом, создающим магнитное поле на ядре, является орбитальный магнитный момент:

$$H_L = -2\mu_B \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \langle \vec{L} \rangle = -2\mu_B \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle (g-2) \langle \vec{s} \rangle, \quad (408)$$

где r — радиус ядра;

В металлическом железе $H_L = 70$ кЭ, однако у Fe^{3+} в слабом кристаллическом поле $H_L = 0$, так как орбитальный момент $L = 0$.

Методом ЯГР обычно исследуются магнитоупорядоченные вещества, но иногда возможно получение сверхтонкой структуры в парамагнитных веществах, однако такая структура значительно более сложная.

Квадрупольное взаимодействие

Помимо взаимодействия магнитного момента ядра с магнитным полем, созданным электронной оболочкой, существует и чисто электростатическое взаимодействие точечного заряда ядра с электронной оболочкой. Если плотность s -электронов изменится, например вследствие валентности, то изменится величина кулоновского взаимодействия, что приведет к сдвигу ядерных уровней и смещению линий γ -поглощения — изомерному (химическому) сдвигу. Однако распределение зарядов на ядре не сферически симметрично и ядро имеет некоторый квадрупольный момент Q , взаимодействие которого с электронной оболочкой атома вызывает квадрупольное расщепление ядерного уровня. Для расщепления ядерного уровня необходимо, чтобы спин его I был $>1/2$ (ядра со спином, равным 0 или $1/2$, сферически симметричны) и, кроме того, должен быть отличен от нуля градиент электрического поля (ГЭП) на ядре, создаваемый зарядом электронов собственной оболочки атома и соседними ионами.

Энергия взаимодействия квадрупольного момента ядра \vec{Q} с градиентом электрического поля \vec{E} записывается в виде скалярного произведения:

$$E_Q = \vec{Q} \text{grad} \vec{E}. \quad (409)$$

Это выражение может быть преобразовано в собственные выражения энергии взаимодействия квадрупольного момента с градиентом электрического поля:

$$E_Q = \frac{eqQ}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)] \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2}, \quad (410)$$

где магнитное квантовое число

$$m_I = I, I-1, \dots, -I;$$

$eq = \frac{\partial^2 v}{\partial z^2}$ — компонента градиента электрического поля [в направлении z ;

$$\eta = \frac{\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 v}{\partial y^2}}{\frac{\partial^2 v}{\partial z^2}} \text{ — параметр асимметрии.}$$

Состояния, у которых m_I отличаются только знаком, остаются вырожденными. Пример квадрупольного расщепления мессбауэровской линии ядра Fe^{57} двухвалентного железа и соответствующая расчетная формула приведены выше.

* * *

Современное развитие радиоэлектроники потребовало разработки новых видов измерений и испытаний ферритовых элементов специального назначения. При этом наряду с целым комплексом измерений физико-механических свойств монокристаллических и поликристаллических пленок получили развитие методы измерения магнитных элементов системы оптической записи и считывания информации. Среди них первостепенное значение имеет оценка характеристик оптических ЗУ, основанных на термомагнитной записи, цилиндрических магнитных доменах и фотомангнитных эффектах. Для соответствующих измерительных установок может быть применен практически любой из существующих лазеров. Проверка эффективности считывания информации производится с помощью магнитооптического эффекта Фарадея при прохождении света через пленку или эффекта Керра при отражении. При термомагнитной записи с использованием пленок ферритов гранатов в соответствующих контрольных установках используется температурная зависимость коэрцитивной силы вблизи точки компенсации.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Забин В. А., Андреев В. А., Звороно Ю. С. Ферритовые материалы. М., «Энергия», 1970. 109 с. с ил.
- Иоффе А. Ф., Филинов Е. Н. Измерение параметров ферритовых сердечников с прямоугольной петлей гистерезиса. М., Гостэнергиздат, 1963. 143 с. с ил.
- Вашкевич И. П., Сергеев Н. П., Чижухин Т. Н. Электромагнитная техника, М., «Высшая школа», 1975. 246 с. с ил.
- Преображенский А. А. Магнитные материалы и элементы. М., «Высшая школа», 1976. 335 с. с ил.
- Кишер Н. И. Испытания ферромагнитных материалов. М., «Энергия», 1969. 360 с. с ил.
- Радиационная физика ферритов. Рига, «Знание», 1967. 144 с. с ил.
- Салтыков С. А. Стереометрическая металлография. М., «Металлургия», 1970. 375 с. с ил.
- Руководство по рентгеновскому исследованию минералов. Под ред. В. А. Франк-Каменецкого. Л., «Недра», 1975. 399 с. с ил.
- Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., Физматгиз, 1961. 863 с. с ил.
- Китайгородский А. И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и акорфных тел. М.—Л., Гостехиздат, 1952. 588 с. с ил.
- International tables for x-ray Cristallographie. Birmingham, 1952. 588 p.
- Измюмов Ю. А., Озеров Р. П. Магнитная нейтронография. М., «Наука», 1966. 532 с. с ил.
- Вертхейм Г. Эффект Мессбауэра. Пер. с англ. М., «Мир», 1966. 172 с. с ил.
- Блохин М. А. Методы рентгеноспектральных исследований. М., Физматгиз, 1959. 386 с. с ил.
- Шпинель В. С. Резонанс гамма-лучей в кристаллах. М., «Наука», 1969. 408 с. с ил.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Адсорбция 255
- Активность 161, 165, 237, 248, 257, 305, 318
- Анизотропия 65, 67, 311, 327, 344, 376
- Антенны ферритовые 423
- Антиферромагнетизм 37
- Аттриторы 264, 318, 337
- Блоховская стенка 72
- Бора магнетон 39, 41
- Вагнера уравнение 183
- Валентность иона 21, 112
- Вейсса области 43, 49
- Вентили 329, 402, 407
- Вервея механизм 82
- Гаусманит 115
- Гексаферриты 18, 81, 234, 335, 341, 352, 442
- Гематит 211, 227, 229
- Гиромагнитная среда 368
- Гранулирование 246, 268
- Гранулометрический состав 225
- Дезаккомодация 417
- Дефекты 35, 138, 143
- двойниковые 141
- точечные 133, 136, 140, 143, 218
- Диаграммы состояния 111, 113, 114, 115, 118, 120, 125, 129, 131, 212, 337
- Диамagnetизм 36
- Дислокации 248
- Диффузия 167, 173
- коррелированная 172
- объемная 198, 199, 201
- поверхностная 173, 199
- Диэлектрическая проницаемость 331, 362, 413, 429
- Доменная структура 70, 297, 339, 378
- Домены цилиндрические 73, 74
- Доменные границы 70, 73, 77, 297, 323, 339, 377, 378, 379, 424
- Измельчение порошков 207, 248, 250, 254, 258, 318, 337
- Индукция остаточная 38
- Ионы 10, 13, 14, 16
- Катионное распределение 8, 11, 14, 16, 32, 449, 451, 456
- Керамическая технология 89, 304, 336
- структура 211, 305
- Кислородный параметр 9, 10
- Кластеры 143
- Ковалентность 11, 22
- Константа молекулярного поля 46
- равновесия 140
- скорости реакции 178
- Козрцитивная сила 75, 207, 327, 335, 340, 431
- Коэффициент квадратности 297, 306, 431
- прямоугольности 298, 327, 431
- Кристаллизация 207
- Кристаллическое поле 23
- Кулоновское взаимодействие 12
- Кюри-Вейсса закон 47
- Кюри температура (точка Кюри) 39, 49, 63, 323
- Литье под давлением 273
- Магнетит 292, 463
- Магнетоплюмбит 18, 65
- Магнитная восприимчивость 36
- Магнитная проницаемость 37, 77, 287, 291, 331, 365, 378, 412, 429
- Магнитная структура 457
- Магнитное поле 373, 427
- Магнитотвердые ферриты 236, 335, 342
- Магнитномягкие ферриты 236, 285, 412, 415
- Магнитные элементы на ферритах с ППГ 418
- Магнитный момент 38, 39, 41, 42, 287, 335
- Магнитодиэлектрики ферритовые 331, 362
- Магнитострикционные ферриты 236, 343
- Магнитострикция 65
- Мельницы вибрационные 262, 264, 318
- шаровые 259, 260, 261, 318, 337
- Мессбауэра эффект 458
- Металлография ферритов 437

Метод синтеза 88
 — — заменой растворителя 91
 — — керамический 89
 — — криохимический 93
 Механическая обработка ферритов 283, 285
 Механические свойства ферритов 433
 Микрокомпоненты 222
 Микронапряжение 449
 Микропримеси 222
 Монокристаллы ферритов 349, 352, 353, 355, 376
 Намагниченность насыщения 51, 55, 61, 75, 323, 325
 Нееля модель 53, 58
 Нееля температура 56
 Неоднородности 100, 101, 243, 297
 Нернста—Эйнштейна уравнение 175
 Обжиг ферритов 244, 245, 247, 305
 Обменное взаимодействие 25, 59, 63
 Оксалаты 96
 Орбиты 27, 29
 Ортоферриты 17
 Парамагнетизм 36, 47, 55
 Параметры элементарной ячейки ферритов 447, 448
 Петля гистерезиса 38, 277, 295, 431, 432
 Печи для обжига 247, 279
 Поверхностно-активные вещества 252
 Подрешетки 8
 Поле лигандов 26
 Пористость 311, 345, 437
 Потери диэлектрические 310, 327, 426
 — магнитные 289, 311, 382, 413, 426, 428
 Прессование порошков 208, 267, 270, 272, 338
 — — холодное в прессформах 267
 — — изостатическое 272
 — — горячее 274, 309
 Радиопоглощающие ферритовые материалы 329
 Радиочастотные ферритовые устройства 421
 Размагничивающий фактор 422
 468

Разупорядочение 133, 138, 142
 Реакции парофазные 360
 — топотактические 333
 — ферритизации 245
 Резонанс ферромагнитный 277, 374, 379, 428
 Рекристаллизация 305
 Рентгеноструктурный анализ 441, 449
 Сверхструктура 13, 215
 Связь 11, 22
 Седиментационный анализ 256
 Смещение шихты 242, 243, 257, 304
 Соли 176, 234, 235
 Спекание 195, 205, 209, 305, 309
 Спектроскопия рентгеновская 460
 — мессбауэровская 458
 Спектры ферритов диэлектрические 429
 — — магнитные 429
 Спиральные волны 383
 Стабилизация катионов 21, 27, 30, 33
 Структура граната 8, 15, 451
 — магнетоплюмбита 18
 — перовскита 17
 — шпинели 8, 9, 19, 449
 Сырьевые материалы 237, 239, 240
 Твердофазные реакции 154, 156, 177, 184, 187, 194
 Твердые растворы 60, 441
 Текстура 332, 338, 446
 Теплота окисления 153
 Термографический анализ 238, 247, 321
 Термоманитная обработка 281, 347
 Термообработка ферритов 212
 Термостабильность 223, 309
 Техника безопасности 364
 Удельная поверхность порошка 250, 254, 306
 Упорядочение 13, 133, 348, 455
 Устройства вычислительной техники 302, 307, 418
 Фазовращатели 329, 409
 Фазы 437, 440, 441
 Ферризманизм 37, 43, 50, 53
 Ферритовые пленки 356, 358
 Ферриты для СВЧ 308, 310, 313, 326,

382, 412, 425
 — иттриевые 16, 319
 — кобальт-цинковые 294
 — литиевые 229, 320
 — литий-цинковые 293, 320
 — магниевые 322, 324, 463
 — магний-марганцевые 328
 — марганец-цинковые 290, 236, 415
 — марганцевые 290, 463
 — медно-цинковые 293
 — медные 293
 — никелевые 59
 — никель-цинковые 104, 236, 287, 379
 — с ППГ 294, 298, 303, 304, 307, 326, 429, 431
 Феррогранаты 8, 15, 63, 236, 313, 316, 382, 451
 — замещенные 15, 16, 314
 Ферроокислы 332
 Феррошпинели 8, 61, 286, 298, 352, 449

Фика закон 167

Холла эффект 86, 87

Циркуляторы 318, 329, 387, 392, 397

Электролиты твердые 152

Электромагнитные волны 365, 368

Электронная микроскопия 256

Электросопротивление удельное 82, 84, 157, 300, 309

Энергетические уровни 24

Энергия активации диффузии 192

— магнитная 340

— обменного взаимодействия 59

Энтальпия 138

Энтропия 149, 155

Яна-Теллера искажения 23, 27

Ядерное излучение 436

Яндера уравнение 181

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|-----|
| Предисловие | 3 |
| Введение | 5 |
| Основные условные обозначения | 7 |
| ГЛАВА I. Кристаллохимия ферритов | 8 |
| 1. Основные типы структур ферритов | 8 |
| 2. Катионное распределение в ферритах | 8 |
| 3. Энергия стабилизации и предпочтения ионов в ферритах | 21 |
| 4. Дефекты кристаллической решетки ферритов | 35 |
| Библиографический список | 36 |
| ГЛАВА II. Основные положения теории магнетизма и электропроводности ферритов | 36 |
| 1. Общие сведения о носителях магнетизма | 36 |
| 2. Основы теории ферромагнетизма | 43 |
| 3. Основы теории ферримagnetизма | 50 |
| 4. Магнитная кристаллографическая анизотропия и магнитострикция | 65 |
| 5. Доменная структура ферромагнетиков | 70 |
| 6. Техническая кривая намагничивания | 75 |
| 7. Электропроводность ферритов | 82 |
| Библиографический список | 88 |
| ГЛАВА III. Химия и термодинамика ферритообразующих систем | 88 |
| 1. Методы синтеза ферритовых порошков | 88 |
| 2. Химическая неоднородность ферритовых порошков, обусловленная способом их получения, и методы ее оценки | 100 |
| 3. Равновесные условия образования ферритов | 108 |
| 4. Диаграммы состояния ферритообразующих систем | 111 |
| 5. Явления разупорядочения | 133 |
| 6. Основные виды точечных дефектов в ферритах | 140 |
| 7. Термодинамические и термохимические свойства ферритов и ферритообразующих окислов | 149 |
| 8. Активные состояния ферритообразующих окислов и ферритов | 161 |
| 9. Диффузия и явления массопереноса в ферритах и ферритообразующих окислах | 167 |
| 10. Кинетика и механизм процессов ферритообразования в окисных смесях и солевых твердых растворах | 176 |
| 11. Основные физико-химические закономерности спекания ферритообразующих окислов и ферритов | 195 |
| 12. Кинетика процессов, происходящих при термообработке ферритов | 212 |
| 13. Микрокомпоненты и микропримеси в ферритах | 222 |
| Библиографический список | 232 |
| ГЛАВА IV. Технология и основы производства ферритов | 232 |
| 1. Основные этапы технологического процесса и их классификация | 232 |
| 2. Классификация исходных материалов, используемых в производстве ферритов, и их основные свойства | 237 |
| 3. Основы смешения и измельчения смесей окислов и обжиг ферритовых порошков | 242 |
| 4. Закономерности процесса формования ферритовых порошков | 265 |
| 5. Печное оборудование ферритового производства | 279 |
| 6. Термоманитная обработка ферритовых материалов | 281 |
| 7. Механическая обработка ферритовых изделий | 283 |
| 8. Магнитномягкие ферриты с округлой петлей гистерезиса | 285 |

| | |
|---|-----|
| 9. Ферритовые материалы с прямоугольной петлей гистерезиса | 294 |
| 10. Ферриты для СВЧ | 308 |
| 11. Радиопоглощающие ферритовые материалы | 329 |
| 12. Феррокспланы | 332 |
| 13. Магнитотвердые ферриты | 335 |
| 14. Магнитострикционные ферриты | 343 |
| 15. Монокристаллы ферритов | 349 |
| 16. Ферритовые пленки | 356 |
| 17. Ферритовые магнитоэлектрики | 362 |
| 18. Техничко-экономические основы ферритового производства | 363 |
| 19. Техника безопасности при производстве ферритов | 364 |
| Библиографический список | 364 |
| ГЛАВА V. Основы электродинамики ферритов и ферритовые устройства | 365 |
| 1. Электромагнитные волны в намагниченной ферритовой среде | 365 |
| 2. СВЧ ферритовые приборы | 384 |
| 3. Магнитные свойства магнитномягких ферритов с округлой петлей гистерезиса в постоянных, переменных и импульсных полях. Временная нестабильность магнитной проницаемости магнитномягких ферритов и ее механизм | 412 |
| 4. Магнитные элементы из ферритовых материалов с ППГ. Устройства вычислительной техники и цифровой автоматики на этих элементах | 418 |
| 5. Основные виды радиочастотных ферритовых устройств | 421 |
| Библиографический список | 424 |
| ГЛАВА VI. Основные методы исследования структуры и определения свойств ферритов | 425 |
| 1. Основные методы измерения параметров СВЧ ферритов | 425 |
| 2. Измерение основных параметров ферритов с ППГ | 429 |
| 3. Механические свойства ферритов и методы их испытания | 433 |
| 4. Воздействие ядерного излучения на ферриты | 436 |
| 5. Металлография ферритов (определение фазового состава, величины зерна, пористости) | 437 |
| 6. Рентгеноструктурный анализ ферритов | 441 |
| 7. Нейтронографическое изучение кристаллической и магнитной структуры ферритов (катионное распределение, магнитная структура) | 455 |
| 8. Определение электронной структуры ферритов методами рентгеновской и мессбауэровской спектроскопии | 458 |
| Библиографический список | 466 |
| Предметный указатель | 467 |