

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ СТРУКТУРЫ ГРАНАТА

Незаменимыми материалами для СВЧ-техники являются поликристаллические ферриты со структурой граната, удачно сочетающие необходимые значения намагниченности насыщения с оптимальной зависимостью от температуры, относительно высокими температурами Кюри с малыми диэлектрическими потерями [1].

Базовым ферритом-гранатом для ферромагнетиков является $Y_3Fe_5O_{12}$, который является основой многих материалов специальной керамики [2,3]. Возможность существования отдельных комбинаций ионов в структуре граната и их распределения по различным позициям определяется, в первую очередь, абсолютными и относительными размерами катионов и конфигураций их электронных оболочек [3].

Высокая изоморфная емкость структуры феррогранатов открывает широкие возможности для вариации химического состава и изменения магнитных свойств материалов на их основе. Все это дает возможность получения соединений различного состава на основе структуры граната.

Убедительным подтверждением этого является перспективный класс кальций-ванадиевых феррогранатов РЗЭ $R_{3-2x}Ca_{2x}Fe_{5-x}V_xO_{12}$ [4]. Частичное замещение ионов железа в тетраэдрических позициях на диамагнитные ионы ванадия с компенсирующим введением кальция в додекаэдры приводит к изменению коэрцитивной силы и улучшению термостабильности магнитных свойств [5]. Возможность полного изоморфного замещения ионов РЗЭ в этой структуре $Ca_3Fe_{3,5}V_{1,5}O_{12}$ делает экономически более выгодным производство этих материалов, а вариация химического состава в тетраэдрических и октаэдрических позициях позволяет оптимизировать целевые свойства этих материалов. Примером таких соединений может служить непрерывный ряд твердых растворов замещения $Ca_3Fe_{3,5-x}Ti_{2x}V_{1,5-x}O_{12}$, внедрение которых в промышленное производство может лимитироваться отсутствием достоверных сведений по их термодинамической стабильности.

Термодинамические исследования твердых растворов $Ca_3Fe_{3,5-x}Ti_{2x}V_{1,5-x}O_{12}$ при $x=0,00; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20$ проводили методом ЭДС, с применением твердоэлектролитной керамики $ZrO_2(Y_2O_3)$ с униполярной проводимостью по кислороду.

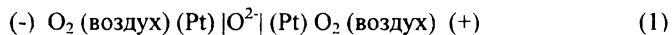
Конструкционной особенностью данной ячейки является буферное регулируемое газовое пространство, образованное объемом между внутренней и

наружной пробирками (2), изготовленными из твердоэлектролитной керамики. В качестве электрода сравнения использовали воздух. Буферное пространство необходимо для уменьшения градиента концентрации кислорода между исследуемым газовым объемом и электродом сравнения и для избежания “натечек” кислорода во внутреннюю пробирку, где находится исследуемый образец (3). Особенно это важно с увеличением доли электронной проводимости твердоэлектролитной керамики при высоких температурах.

Регулировку парциального давления кислорода (P_{O_2}) в буферном пространстве осуществляли в автоматическом режиме при помощи регулятора. Парциальное давление кислорода в буферном пространстве поддерживали равным по величине P_{O_2} , определяемому потенциалобразующей реакцией во внутреннем электролите исследуемым образцом (3).

При автоматической регулировке P_{O_2} роль электрохимического насоса выполнял внешний электролит, а роль регулирующего датчика – внутренний электролит. ЭДС внутреннего электролита, относительно буферного пространства всегда поддерживалась равной нулю.

Электрохимические датчики проверяли на работоспособность измерением “паразитной” ЭДС, которая может возникнуть из-за неравномерности вжигания и различной газопроницаемости нанесенных на керамику газодиффузионных платиновых электродов (1). Величину “паразитной” ЭДС определяли измерением ЭДС элемента



Для работы использовали элемент (1) с ЭДС не более 0,3 мВ.

В широком интервале температур и парциальных давлений была проверена относительная работоспособность внутреннего и внешнего датчиков путем измерения P_{O_2} в буферном пространстве относительно воздуха. Разница показаний внутреннего и наружного электролитов в используемой ячейке оставалась постоянной во всем интервале P_{O_2} и T и составила 0,7 мВ, которую учитывали при обработке результатов.

Порошкообразный образец загружали в платиновый контейнер (3) и на специальном керамическом держателе (8) помещали во внутренний электролит, занимая, таким образом, более 95% объема внутреннего электролита, который герметизировался заглушкой (5).

Измерительную термопару (7) типа ПР-30/6 помещали между электролитами в непосредственной близости от исследуемого образца. Температуру в печи поддерживали регулятором температуры ВРТ-3 с точностью $\pm 0,5^{\circ}$. ЭДС ячейки и термопары измеряли цифровым ампервольтметром Р-386.

Идентификацию продуктов разложения исследуемых образцов, определяющих потенциалобразующую реакцию, осуществляли методами рентгенофазового и электроннозондового анализов.

Методом рентгенофазового анализа определяли фазовый состав порошкообразных образцов, выдержанных при заданных P_{O_2} и T 20-30 часов и закаленных без разгерметизации газового пространства, в специально для этого изготовленной установке.

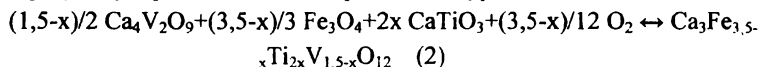
Фазовый состав потенциалобразующей смеси контролировали и на образцах охлажденных вместе с электрохимической ячейкой после измерения температурной зависимости ЭДС.

Методом электроннозондового анализа определяли фазовый состав плотноспеченных образцов, выдержанных при низком P_{O_2} в изотермических условиях 20 часов, с последующим повышением температуры ~ на 100° . Повышение температуры образца, находящегося в состоянии равновесия с газовой фазой при низком P_{O_2} , сопровождалось резким увеличением сопротивления ~ в 40 раз за счет выделения фазы $CaTiO_3$ при разложении образцов $Ca_3Fe_{3,5-x}Ti_xV_{1,5-x}O_{12}$.

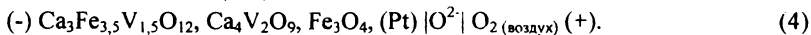
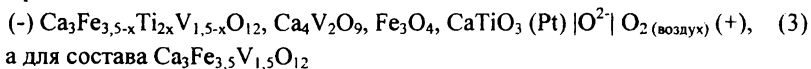
Образцы для исследований получали по керамической технологии из соответствующих оксидов.

Однофазный образец состава $Ca_3Fe_{3,5}V_{1,5}O_{12}$, для термодинамических исследований получали магнитной сепарацией неоднородного образца в спирте. По результатам рентгенофазового анализа после магнитной сепарации образец данного состава не содержал фаз, относящихся к другому типу кристаллической структуры.

На основании полученных сведений о природе фаз, образующихся при разложении $Ca_3Fe_{3,5-x}Ti_xV_{1,5-x}O_{12}$, для всей области исследованных составов потенциалобразующую реакцию можно представить уравнением:



Тогда электрохимическая ячейка для составов с $x \neq 0$ запишется следующим образом:



При исследовании электрохимической цепи особое внимание уделяли вопросам достижения равновесия и обратимости работы электродов. В связи с этим, измерение ЭДС осуществляли как в режиме охлаждения, так и в режиме нагревания.

В таблице 1 приведены температурные зависимости ЭДС ячейки типа (3,4) для большинства исследованных составов кальций-ванадиевых гранатов.

Как видно из рисунка, приведенные зависимости удовлетворительно описываются прямыми линиями. Это позволяет рассматривать их как эквивалентные выражению

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - \Delta S^0 T. \quad (5)$$

Изменение изобарноизотермического потенциала ($\Delta G_{(2)}$) определяли через константу равновесия (K_p) реакции (2):

$$\Delta G_{(2)} = -RT \ln K_p = -RT \ln (P_{O_2}/P_{O_2}^0)^{-(3,5-x)/12} = (RT(3,5-x)/12) \ln (P_{O_2}/P_{O_2}^0), \quad (6)$$

где $P_{O_2}^0$ – стандартное давление кислорода, 10^5 Па; R – газовая постоянная.

Относительное парциальное давление кислорода $P_{O_2}/P_{O_2}^0$ находили из ЭДС концентрационной цепи (3,4):

$$E = (RT/4F) \ln (P_{O_2}^1/P_{O_2}^0)/(P_{O_2}/P_{O_2}^0), \quad (7)$$

где F – число Фарадея, 96487 Кулон; $P_{O_2}^1$ – парциальное давление кислорода электрода сравнения, воздух, 21 кПа.

В табл. 1 и на рис. 2 приведены температурные зависимости ЭДС электрохимической ячейки (3,4). Полученные зависимости с хорошей точностью описываются прямыми с достаточно небольшими значениями доверительных интервалов определяемых величин при доверительной вероятности 99%.

На этом основании считали температурную зависимость исследуемой электрохимической ячейки (3,4) эквивалентной выражению (5).

Таблица 1

Температурные зависимости ЭДС электрохимической ячейки (3)

x	E = a + bT, В		r	Температурный интервал, ΔT
	a ± Δa	-(b ± Δb)10 ⁴		
0,00	1,108 ± 0,005	6,4 ± 0,2	0,9969	1192 - 1446
0,05	1,116 ± 0,004	6,54 ± 0,09	0,9984	1110 - 1444
0,10	0,966 ± 0,008	5,4 ± 0,3	0,9812	1212 - 1433
0,15	1,135 ± 0,004	6,0 ± 0,1	0,9982	1171 - 1483
0,20	0,942 ± 0,006	4,9 ± 0,4	0,9864	1279 - 1477

Из температурной зависимости приведенной в таблице 1, с использованием выражения (6), рассчитывали значения ΔG реакции (2).

Параметры выражения, описывающего изменения энергий Гиббса от температуры при различном содержании титана в соединении с общей формулой $\text{Ca}_2\text{Fe}_{3,5-x}\text{Ti}_x\text{V}_{1,5-x}\text{O}_{12}$, приведены в таблице 2.

Как видно из таблицы, большой вклад в определяемое значение свободной энергии Гиббса имеет энтальпийный член выражения (5), при этом вклад от энтропийного члена значительно меньше.

Энтропийный член определяет интенсивность изменения температурной зависимости свободной энергии Гиббса и напрямую связан со степенью разупорядочения структуры граната.

Таблица 2
Температурная зависимость свободной энергии Гиббса реакции (2)

x	$\Delta G = \Delta H - \Delta ST$		$-\Delta G_{1250\text{ K}}$, кДж/моль	$-\Delta G_{1480\text{ K}}$, кДж/моль
	$-\Delta H$, кДж/моль	$-\Delta S$, Дж/моль		
0,00	124,8 + 0,5	69 + 1	39	23
0,05	123,6 + 0,4	69 + 2	38	22
0,10	105,6 + 0,9	55,0 + 0,1	36,9	24,2
0,15	122,3 + 0,5	61 + 2	46	32
0,20	100,0 + 0,6	48,0 + 0,3	40,0	28,9

Следует отметить, что температурные зависимости свободной энергии Гиббса практически полностью совпадают для двух близких по составу соединений с $x=0,00$ и $0,05$. Значения свободной энергии Гиббса достаточно близки практически для всех исследованных составов твердых растворов замещения, о чем свидетельствуют значения, приведенные в этой таблице для двух температур. Только для состава с $x=0,15$ значение этого параметра значительно меньше, чем для других составов. При незначительной вариации энтальпийной составляющей для составов с $x=0,00$; $0,05$ и $0,15$ более низкое значение свободной энергии Гиббса реализуется для состава $0,15$, которое определяется большим значением изменения энтропии в результате протекающей реакции.

Для составов с $x=0,10$ и $0,20$ значения изменения энтропии еще больше и составляют величины $-55,0$ и $-48,0$ Дж/моль, соответственно, по сравнению со значением $\Delta S = -61$ Дж/моль для состава с $x=0,15$.

Увеличение энтропийного вклада для составов с $x=0,10$ и $0,20$ компенсируется изменением энтальпии, что практически выравнивает ΔG реакции образования этих соединений с наименее разупорядоченными составами ($x=0,00$ и $0,05$), для которых определены меньшие значения ΔS .

На рис. 3 приведены изменения свободной энергии Гиббса при двух температурах от содержания титана в соединении с общей формулой $\text{Ca}_3\text{Fe}_{3,5-x}\text{Ti}_x\text{V}_{1,5-x}\text{O}_{12}$.

Из рисунка видно, что наименьшее значение ΔG соответствует составу с $x=0,15$, которое достигается за счет низкого значения изменения энтальпии (табл. 2), сравнимого для составов с $x=0,00$ и $0,05$, при более значительном вкладе изменения энтропии.

Достаточно высокое значение ΔS для этого состава и низкое значение энергии кристаллической решетки (ΔH), определяет большую относительную стабильность этого соединения и определенные преимущества его получения при твердофазном синтезе.

Таким образом, введение титана в смесь исходных оксидов приводит к интенсификации процесса синтеза за счет разупорядочения структуры. Увеличение ΔS для составов с $x=0,10$, $0,15$ и $0,20$ может соответствовать степени упорядоченности дефектов структуры граната, определяя кинетику синтеза этих соединений через диффузионную подвижность компонентов в объеме фазы. Последнее может играть существенную роль при доставке реагентов через протяженные слои фазы граната в реакционную зону на заключительных стадиях синтеза.

Библиографический список

1. Левин Б.Е., Третьяков Ю.Д., Летюк Л.М. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. – М.: Металлургия, 1979, - 471 С.
2. Шкарь В.Ф., Николаев Е.И., Саяпин В.Н. и др. Структура и свойства напыленных пленок железо-иттриевого граната. // Физика твердого тела. – 2005. – Т. 47. Вып.6. – С. 1071-1074.
3. Шкарь В.Ф., Денисенков В.П., Гришин А.М. и др. Проявление магнетизма висмута в пленках феррита-граната. // Физика твердого тела. – 2003. – Т. 45. Вып.12. – С. 2227-2229.
4. Jeller S. Crystal chemistry of the garnets // Krist. – 1967. - V. 125. - S. 1-47.
5. А.С. 496609 СССР, мки НОИ F 1/10, 1/34. Ферритовый материал / Ю.Р. Шильников, Б.В. Зайцев, Г.М. Галактионова, В.Г. Куриленко (СССР). – Оpubл. 25.12.75, Бюл. № 47.
6. Петров М.П., Паугарт А.П., Парфенова Н.Н. Спектр ядерного магнитного резонанса в феррите-гранате $\text{Bi}_{0,5}\text{Ca}_{2,5}\text{Fe}_{3,75}\text{V}_{1,25}\text{O}_{12}$ // Физика твердого тела. – 1969. – Т. 11. С. 1242-1244.