

## ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ФЕРРОГРАНАТОВ СОСТАВА $(YCa)_3Fe_5O_{12}$

© Булатова А.Н., Трутнев Н.С., Булатов М.Ф., 2007

A.N. Bulatova, N.S. Trutniev, M.F. Bulatov

## FABRICATION TECHNOLOGY OF NANO-DIMENSIONAL IRON GRANETS OF $(YCa)_3Fe_5O_{12}$ COMPOSITION

© Bulatova A.N., Trutniev N.S., Bulatov M.F., 2007

С использованием криохимической технологии были получены нанодисперсные порошки феррогранатов иттрия с иновалентным замещением Са. Использование данной технологии позволило снизить температуру спекания  $Y_{2,9}Ca_{0,1}Fe_5O_{12}$ . Установлено, что самопроизвольная намагниченность насыщения образцов состава  $Y_{2,9}Ca_{0,1}Fe_5O_{12}$ , полученных по данной технологии ниже, чем у образцов, полученных твердофазным синтезом.

Using cryo-chemical technique we obtained nano-dispersed powders of iron garnets with hetero-valent substitution by Ca ions. Usage of this technique allows to reduce the agglomeration temperature of  $Y_{2,9}Ca_{0,1}Fe_5O_{12}$ . It was established that saturation magnetization of  $Y_{2,9}Ca_{0,1}Fe_5O_{12}$  samples fabricated under this technology is lower than of samples manufactured by solid state synthesis.

### Введение

Разработка новых методов синтеза современных материалов с заданными функциональными свойствами является одним из приоритетных направлений развития науки и техники. Существенным условием, определяющим высокие показатели функциональных материалов и изделий на их основе, является достижение однородности химического и фазового состава, а также однородного морфологического строения синтезированных продуктов. Сегодня огромное внимание уделяется получению мелкодисперсных, особенно наноразмерных материалов и наноструктурированных керамик, которые обеспечивают не только высокие электрофизические параметры, но и способствуют уменьшению размеров изделий.

Одним из путей решения проблемы создания функциональных материалов является использование криохимической технологии получения однородных сложнооксидных материалов в виде порошков из растворов солей, которые смешиваются в требуемых соотношениях и эти соотношения сохраняются при термической обработке.

Проблема получения nano- и ультрадисперсных материалов с заданными и воспроизводимыми свойствами в значительной мере сводится к достижению высокой степени пространственной однородности химического состава. С этой точки зрения вакуум-сублимационный способ обладает значительными преимуществами, поскольку позволяет смешивать компоненты с высокой точностью на стадии приготовления раствора, сводит к минимуму их потери на последующих стадиях процесса и сохраняет физико-химическую предысторию материала. На протяжении всего процесса образование кристаллической фазы осуществляется в идентичных условиях – в микрообъемах вещества.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Для получения феррограната  $Y_{2,9}Ca_{0,1}Fe_5O_{12}$  целесообразнее использовать нитраты металлов, входящих в их состав, т.к. они имеют достаточно хорошую растворимость в воде (в отличие от большинства сульфатов) и умеренную температуру замерзания эвтектических растворов (в отличие от хлоридов) (табл. 1).

Таблица 1

#### Физические свойства исходных неорганических солей

Вещество	Химическая формула	Характеристики эвтектической точки		Температура плавления, °С
		Температура, °С	Растворимость, %	
Иттрий азотнокислый 6-водный ТУ 6-09-4676-83	$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Нет эвтектики	48 (при 0 °С)	100
Железо (III) азотнокислое 9-водное ХЧ ОТК-2	$Fe(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$	- 28	35	47
Кальций азотнокислый 4-водный ГОСТ 4142-77 ЧДА	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	- 28,4	42,5	42,7

В связи с тем, что практически все исследуемые нитраты металлов являются кристаллогидратными, расчеты исходной массы реагентов проводились из условия получения 100 граммов готовых продуктов с учетом кристаллогидратной воды и стехиометрических соотношений в химической формуле. Результаты расчета приведены в табл. 2.

Таблица 2

#### Результаты расчета исходной массы реагентов для получения феррограната иттрия

№ п/п	Вещество	Химическая формула	Масса, г
1	Иттрий азотнокислый 6-водный	$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	151,48
2	Кальций азотнокислый 4-водный	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	3,22
3	Железо (III) азотнокислое 9-водное	$Fe(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$	189,40
Итого			344,10

Используя кривые растворимости и данные табл. 1 и 2, была проведена обработка режимов растворения перечисленных выше солей в воде. Во всех исследованиях концентрация солей и их смесей принималась равной эвтектической или меньшей. Первоначальное растворение солей производилось в стеклянных емкостях вручную. Целью данных экспериментов явилось определение температурного режима растворения.

Экспериментальное исследование процесса получения криогранул (криокристаллизации) исходных растворов в жидком азоте проводилось в лотке из нержавеющей стали с неподвижным слоем жидкого азота.

Экспериментальные исследования по отработке технологических режимов сублимационного обезвоживания проводились на экспериментальной установке (рис. 1). Основными узлами установки являются: вакуумная камера (сублиматор) с теплоподводящим устройством, десублиматор и вакуумный насос. Теплоподводящее устройство, выполненное на основе пластинчатого теплообменника, служит для обеспечения энергоподвода к слою подвергаемого сублимационной сушке

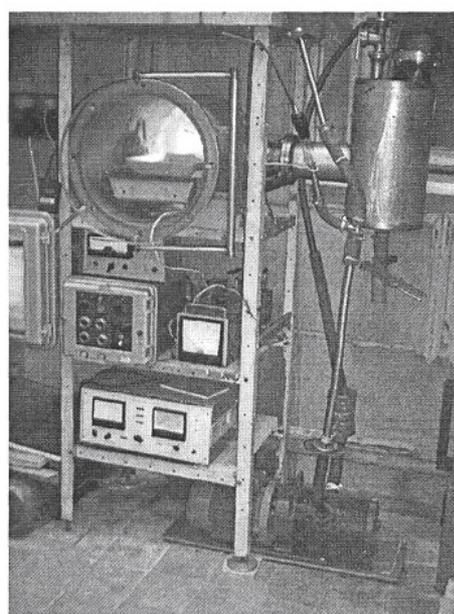
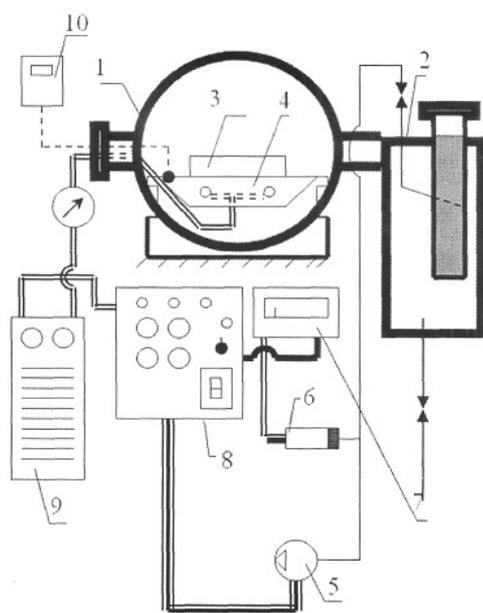
замороженного гранулированного материала. Температурный режим варьировался в диапазоне от 30°C до 100°C.

Режимы вакуум-сублимационной сушки:

- температура пластинчатого теплообменника не выше 100°C;
- давление в камере, Па 8,0 ... 5,0

При терморазложении на воздухе в разной последовательности и взаимном сочетании частично или полностью проходят следующие процессы:

- плавление кристаллогидратов;
- термическое разложение кристаллогидратов;
- плавление солей;
- разложение солей;
- твердофазные реакции;
- структурообразование.



а

б

Рис. 1. Экспериментальная вакуум-сублимационная установка:  
а – схема установки, б – общий вид: 1 – сублимационная камера;  
2 – десублиматор; 3 – лоток с продуктом; 4 – греющая плита;  
5 – вакуумный насос; 6 – термоэлектронный ящик;  
7 – вакуумметр ВТ-2; 8 – пульт управления;  
9 – регулятор напряжения универсальный (РУН);  
10 – электронный термометр

Установка работает следующим образом: криогранулы исходного раствора соли, полученные на стадии криокристаллизации, помещаются в охлажденный лоток. Лоток 3 с равномерно распределенными по высоте криогранулами устанавливается на греющую плиту 4, расположенную в сублимационной камере 1. После герметизации камеры включается вакуумный насос 5 и проводится откачивание газов. Степень разрежения измеряется вакуумметром 7, работающим с термоэлектронным датчиком 6. Сублимированные пары растворителя поступают в десублиматор 2, где оседают на охлажденно жидким азотом поверхности десублиматора. Не сконденсировавшиеся газы удаляются с помощью вакуум-насоса 5 в атмосферу через фильтр. При достижении в камере вакуума (5 Па) электропитание подается на кварцевые лампы греющей плиты 4. Температуру

греющей плиты контролируют с помощью электронного термометра 10 и регулируют с помощью универсального регулятора напряжения (РУН) 9. Процесс сушки в таких условиях идет несколько часов и зависит от толщины слоя криогранул, размещенных на лотке. После окончания процесса сушки отключают десублиматор 2 установки от вакуумного насоса 5, после чего, открыв зажим, сбрасывают вакуум в установке. Затем открывают крышку камеры, извлекают лоток с высушенным материалом и выключают установку.

Сублимационно сушке подвергались растворы исходных солей и их смесей, взятые в стехиометрическом соотношении конечного состава сложного оксида. Основной сложностью при сушке стало наличие в солях кристаллогидратной влаги, что требует особой внимательности к температурным режимам и времени сушки.

В результате экспериментальных исследований вакуум-сублимационной сушки были получены нанодисперсные порошки отдельных солей металлов, двух-, трех- и четырехкомпонентных смесей (прекурсоров) нитратов металлов для последующей термической обработки.

Термическое разложение индивидуальных солей и прекурсоров является многостадийным физико-химическим превращением с образованием новой устойчивой структуры, для краткой характеристики которого следует ознакомиться с индивидуальными химическими свойствами взятых солей (табл. 3).

Таблица 3

**Температура термического разложения солей [1, 2]**

Нитраты металлов	Температура разложения, °С
$2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 = 2\text{CaO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$	Выше 561
$4\text{Y}(\text{NO}_3)_3 = 2\text{Y}_2\text{O}_3 + 12\text{NO}_2 + 3\text{O}_2$	Выше 420
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	125

Ввиду сложного состава прекурсора, его небольшой массы, опасности физического расслоения тонкоизмельченных и однородных по соотношению компонентов при ступенчатом нагревании и разных температур разложения индивидуальных веществ нагревание осуществлялось непрерывно до заданной температуры.

При проведении термообработки прекурсоров солей (как в нашем случае) результат – образование сложных оксидов – достигается при более низких температурах, чем при протекании твердофазных реакций из смесей уже готовых индивидуальных оксидов.

При высокотемпературном отжиге после образования сложных оксидов происходит их кристаллизация и стабилизация параметров. В результате выдержки при высоких температурах в течение нескольких часов структура сложных оксидов становится мелкокристаллической. Для термообработки использовалась муфельная печь типа "РЕМ-2/86". Готовые прекурсоры и индивидуальные соли нагревались в кварцевых тиглях.

Таблица 4

**Режимы термообработки**

	Вещество	Температура отжига, °С	Время разогрева, час	Время выдержки, час
Кальций азотнокислый 4-водный	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	600	2,0	6,0
Железо (III) азотнокислое	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$	600	2,0	6,0
Прекурсор феррограната иттрия	Стехиометрическая смесь	780	2,0	5,5

После выдержки при заданной температуре печь отключалась от нагрева, образцы оставались внутри и вынимались на следующий день, при этом собственная температура печи при выемке была не ниже 120°С.

Используя полученные режимы вакуум-сублимационной сушки и термообработки прекурсоров, были наработаны опытные вакуумные партии феррограната иттрия заданного состава.

На рис. 2 приведен снимок, полученный на электронном микроскопе JEM 100CX.

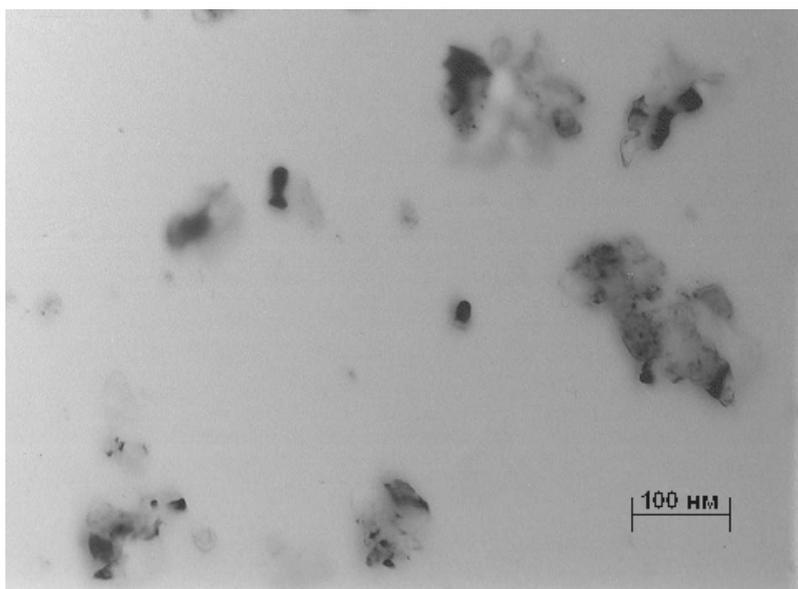


Рис. 2. Снимок криоагрегатов феррограната ( $Y_{2.9}Ca_{0.1}Fe_5O_{12}$ )

Полученные данные удельной самопроизвольной намагниченности для состава  $Y_{2.9}Ca_{0.1}Fe_5O_{12}$ , синтезированных керамическим методом и методом криохимической технологии, представлены в табл. 5.

Таблица 5

Удельная самопроизвольная намагниченность  $Y_{2.9}Ca_{0.1}Fe_5O_{12}$

Метод получения	$\sigma_s$ , гаусс · см <sup>3</sup> /г
Керамическая технология	26,12
Криохимическая технология	19,47

### Заключение

Разработана технология получения нанодисперсных порошков феррограната иттрия с иновалентным замещением Са, включающая:

- приготовление гомогенного раствора;
- диспергирование и быстрое замораживание капель с использованием различных криосистем;
- сублимационную сушку при давлении от 5 до 15 Па, минуя переход растворителя в жидкое состояние;
- термическую обработку полученных прекурсоров.

Установлено, что самопроизвольная намагниченность насыщения образцов состава  $Y_{2.9}Ca_{0.1}Fe_5O_{12}$ , полученных по криохимической технологии, ниже, чем у образцов такого же состава, полученных по керамической технологии. Очевидно, это связано с уменьшением размеров зерен.

1. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. *Химические свойства неорганических веществ* / Под. ред. Р.А. Лидина. – 5-е изд., стер. – М.: Колос, 2006. – 480 с. 2. *Химическая технология неорганических веществ: в 2 кн. Кн. 2 Учеб. пособие* / Т.Г. Ахметов, Л.Г. Гайсин и др.; под ред. Т.Г. Ахметова. – М.: Высш. школа. 2002., 533 с.: ил.