**ВВЕДЕНИЕ**

Гадолиниево-галлиевые гранаты (ГГГ) формулы Gd3Ga60]2 используются в производстве компонентов запоминающих устройств. В ходе обработки около 80 % исходного материала превращается в отходы или отбраковывается. ГГГ имеют высокую стоимость и их выделение из отходов представляет интерес с экономической точки зрения.

**Глава 1. Г****АДОЛИНИЙ И ЕГО СВОЙСТВА**

**Гадолиний металлический. Физические и химические свойства.**

Гадолиний — светло-серый металл. Плотность 7,895 кг/дм3. Температура плавления 1312°C, температура кипения 3280°C. Ферромагнетик, точка Кюри 292 К.

Гадолинию свойственно наивысшее среди всех элементов сечение захвата тепловых нейтронов: 46 000 барн — такова эта величина для природной смеси изотопов гадолиния.

Гадолиний медленно окисляется на воздухе при комнатной температуре, быстро — выше 100°C.

При длительном хранении на открытом воздухе он постепенно тускнеет, покрываясь оксидной пленкой. При нагревании металлический гадолиний реагирует с галогенами, азотом, водородом. Взаимодействует с минеральными кислотами, кроме плавиковой, не взаимодействует с растворами щелочей

**Производство.** Содержание гадолиния в земной коре 5,4\*10-4% по массе, в морской воде 6\*10-7 мг/л. Вместе с другими редкоземельными элементами находится в минералах гадолините, монаците, бастнезите, ксенотиме, апатите.

Монацитовые и бастнезитовые руды обычно вскрывают нагреванием с серной кислотой.

При этом образуются сульфаты редкоземельных элементов, которые выщелачиваются из продукта реакции водой.

Редкоземельные элементы извлекают из раствора осаждением в виде оксалатов или двойных сульфатов редкоземельных элементов и натрия, а уже затем эти соединения превращают в нужную техническую соль.

Универсальный способ получения совершенно чистых редкоземельных металлов заключается в восстановлении безводных фторидов кальцием. Безводные фториды редкоземельных металлов получают либо фторированием окислов безводным фтористым водородом при 575°С, либо прокаливанием фторидов, осажденных из водных растворов плавиковой кислотой, либо же сплавлением окислов редкоземельных металлов с бифторидом аммония.

Безводный фторид смешивают с порошком металлического кальция, Танталовый тигель с загрузкой нагревают в атмосфере аргона, пока не начнется реакция. По завершении реакции и редкоземельный металл, и шлак (фторид кальция) должны находиться в расплавленном состоянии.

Полученный таким способом Гадолиний кальциетермический по содержанию контролируемых примесей должен удовлетворять требованиям и нормам ТУ 48-4-210-72

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Марка  | ГдМ-1  | ГдМ-2  | ГдМ-3  |
| Содержание суммы других редкоземельных металлов (европия, самария, тербия. Иттрия), % не более  | 0,1  | 0,8  | 1,3  |
| Содержание других контролируемых примесей, % не более  |   |   |   |
| Железа  | 0,01  | 0,03  | 0,04  |
| Кальция  | 0,01  | 0,03  | 0,05  |
| Меди  | 0.01  | 0,1  | 0,1  |
| Тантала, молибдена или ниобия  | 0.02  | 0,2  | 0,3  |

**Применение. Магнитные носители информации**

Ряд сплавов гадолиния и особенно сплав с кобальтом и железом позволяет создавать носители информации с колоссальной плотностью записи. Это обусловлено тем, что в этих сплавах образуются особые структуры — [ЦДМ](http://ru.wikipedia.org/w/index.php?title=%D0%A6%D0%94%D0%9C&action=edit&redlink=1) — цилиндрические магнитные [домены](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%94%D0%BE%D0%BC%D0%B5%D0%BD), причём размеры доменов менее 1 [мкм](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9C%D0%BA%D0%BC), что позволяет создавать носители памяти для современной [компьютерной](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%BE%D0%BC%D0%BF%D1%8C%D1%8E%D1%82%D0%B5%D1%80) техники с плотностью записи 1-9 миллиардов [бит](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%91%D0%B8%D1%82) на 1 [квадратный сантиметр](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%B2%D0%B0%D0%B4%D1%80%D0%B0%D1%82%D0%BD%D1%8B%D0%B9_%D1%81%D0%B0%D0%BD%D1%82%D0%B8%D0%BC%D0%B5%D1%82%D1%80) площади носителя.

[**Ядерная энергетика**](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%AF%D0%B4%D0%B5%D1%80%D0%BD%D0%B0%D1%8F_%D1%8D%D0%BD%D0%B5%D1%80%D0%B3%D0%B5%D1%82%D0%B8%D0%BA%D0%B0)

В атомной технике гадолиний нашел применение для защиты от тепловых нейтронов, так как этот элемент обладает наивысшей способностью к захвату нейтронов из всех элементов. Его [сечение](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%AD%D1%84%D1%84%D0%B5%D0%BA%D1%82%D0%B8%D0%B2%D0%BD%D0%BE%D0%B5_%D0%BF%D0%BE%D0%BF%D0%B5%D1%80%D0%B5%D1%87%D0%BD%D0%BE%D0%B5_%D1%81%D0%B5%D1%87%D0%B5%D0%BD%D0%B8%D0%B5) равно 49000 [барн](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%91%D0%B0%D1%80%D0%BD). Но из всех изотопов гадолиния наивысшей способностью к захвату нейтронов обладает его изотоп гадолиний-157, сечение захвата 254000 барн.

Сплав гадолиния и никеля применяется для изготовления контейнеров для захоронения радиоактивных отходов.

**[Гигантский магнетокалорический эффект](http://ru.wikipedia.org/w/index.php?title=%D0%93%D0%B8%D0%B3%D0%B0%D0%BD%D1%82%D1%81%D0%BA%D0%B8%D0%B9_%D0%BC%D0%B0%D0%B3%D0%BD%D0%B5%D1%82%D0%BE%D0%BA%D0%B0%D0%BB%D0%BE%D1%80%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D0%BA%D0%B8%D0%B9_%D1%8D%D1%84%D1%84%D0%B5%D0%BA%D1%82&action=edit&redlink=1" \o "Гигантский магнетокалорический эффект (страница отсутствует))**

Сплав гадолиния, германия, кремния и небольшого количества железа (1 %) применяется для производства магнитных холодильников (на основе гигантского магнетокалорического эффекта).

Чистый гадолиний имеет максимальное значение магнетокалорического эффекта в точке Кюри (~290 K) порядка 4 К при адиабатическом намагничивании полем 18кЭ (по данным кафедры магнетизма ТвГУ).

Так же особый интерес в последние годы привлекает к себе сплав гадолиний-[тербий](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A2%D0%B5%D1%80%D0%B1%D0%B8%D0%B9) (монокристаллический) для производства магнитных холодильников.

**Легирование** [**титановых**](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A2%D0%B8%D1%82%D0%B0%D0%BD_%28%D1%8D%D0%BB%D0%B5%D0%BC%D0%B5%D0%BD%D1%82%29) **сплавов**

Некоторое количество гадолиния постоянно расходуется для производства специальных титановых сплавов (повышает предел прочности и текучести при легировании уже около 5% гадолиния).

**[Радиоизотопные источники](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A0%D0%B0%D0%B4%D0%B8%D0%BE%D0%B8%D0%B7%D0%BE%D1%82%D0%BE%D0%BF%D0%BD%D1%8B%D0%B5_%D0%B8%D1%81%D1%82%D0%BE%D1%87%D0%BD%D0%B8%D0%BA%D0%B8_%D1%8D%D0%BD%D0%B5%D1%80%D0%B3%D0%B8%D0%B8%22%20%5Co%20%22%D0%A0%D0%B0%D0%B4%D0%B8%D0%BE%D0%B8%D0%B7%D0%BE%D1%82%D0%BE%D0%BF%D0%BD%D1%8B%D0%B5%20%D0%B8%D1%81%D1%82%D0%BE%D1%87%D0%BD%D0%B8%D0%BA%D0%B8%20%D1%8D%D0%BD%D0%B5%D1%80%D0%B3%D0%B8%D0%B8)**

Гадолиний-148, испытывающий альфа-распад (полураспад 93 года), является безопасным и в тоже время исключительно мощным источником тепла для радиоизотопных термоэлектрогенераторов.

Гадолиний-153 используется в качестве источника излучения в медицине, например, для диагностики остеопороза.

Рентгеноконтрастный препарат [гадодиамид](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%93%D0%B0%D0%B4%D0%BE%D0%B4%D0%B8%D0%B0%D0%BC%D0%B8%D0%B4), содержащий гадолиний, используется преимущественно для внутривенного контрастирования при [МРТ](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9C%D0%A0%D0%A2)-исследованиях.

**Сплавы**

Сплав гадолиния с церием и рутением в области сверхнизких температур приобретает сверхпроводимость и в то же время обнаруживает слабый ферромагнетизм, что находит свое применение в научных исследованиях.

Сплав гадолиния с титаном (он впервые был получен в нашей стране) применяют в качестве активатора в стартерах люминесцентных ламп.

Сплав гадолиний-железо применяется как очень емкий [аккумулятор](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D0%BA%D0%BA%D1%83%D0%BC%D1%83%D0%BB%D1%8F%D1%82%D0%BE%D1%80) водорода, и может быть применен для водородного автомобиля.

**Постоянные магниты**

Гадолиний используется в небольших количествах при производстве постоянных магнитов на основе сплава Самарий-Кобальт, а так же Неодим-Железо-Бор.

**Оксид гадолиния (Gd2O3). Физические и химические свойства**

Оксид (сесквиоксид) гадолиния Gd2O3 – представляет собой белые кристаллы не растворимые в воде. Плотность 7,618 г/см3. Получают, как правило разложением Gd2(C2O4)3, Gd(NO3)3 или других соединений на воздухе, обычно при 800-1000 °С.

Окись гадолиния поглощает углекислоту из воздуха, а при нагревании в воде темнеет, но восстановления не обнаруживает; она гигроскопична и хорошо растворяется в кислотах. При действии аммиака из растворов солей садится желатинообразный гидрат гадолиния. Оксид Gd2О3 обладает основными свойствами, ему отвечает основание Gd(ОН)3.

**Производство**

Оксид гадолиния получают в процессе производства металлического гадолиния, как было описано выше. Окись гадолиния по содержанию контролируемых примесей должна удовлетворять требованиям и нормам ТУ 48-4-20-72

**Применение.** Оксид гадолиния применяется для выращивания монокристаллов гадолиний-галлиевого граната (ГГГ) и гадолиний-скандий-галлиевого граната (ГСГГ). ГГГ - является материалом подложек для наращивания эпитаксиальных пленок железных гранатов, используемых в магнитных запоминающих устройствах, а так же ювелирный поделочный камень.

На основе ГСГГ изготавливают лазерные системы с предельно высоким КПД и сверхвысокими параметрами лазерного излучения. В принципе ГСГГ на сегодняшний день является первым в достаточной степени изученным и имеющим отработанную технологию производства лазерным материалом — обладающим высоким КПД преобразования и пригодным для создания лазерных систем для инерциального термоядерного синтеза.

Оксид гадолиния используется для варки специального стекла, поглощающего [тепловые нейтроны](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A2%D0%B5%D0%BF%D0%BB%D0%BE%D0%B2%D1%8B%D0%B5_%D0%BD%D0%B5%D0%B9%D1%82%D1%80%D0%BE%D0%BD%D1%8B). Самый распространенный состав такого стекла: оксид бора-33 %,оксид кадмия-35 %, оксид гадолиния-32 %.

Оксиды гадолиния, самария и европия входят в состав защитных керамических покрытий и красок, используемых для защиты от тепловых нейтронов в ядерных реакторах. В ряде ТВЭЛ используется таблетки содержащий оксид гадолиния.

Окись гадолиния Gd2O3 используют как один из компонентов железо-иттриевых ферритов.

**Другие соединения гадолиния и их применение**

Гексаборид гадолиния применяется для изготовления катодов мощных электронных пушек и рентгеновских установок, ввиду самой маленькой работы выхода из всех боридов редких земель, и его работа в 2,05 эВ сравнима с работой выхода щелочных металлов (калий, рубидий, цезий).

Использование ионов гадолиния для возбуждения лазерного излучения позволяет создать лазер, работающий в ближнем ультрафиолетовом диапазоне с длиной волны 0,31 мк.

Хлорид гадолиния применяется для блокады клеток Купфера при лечении печени.

Теллурид гадолиния может работать в мощном потоке нейтронов как очень хороший термоэлектрический материал (термо-э.д.с 220—250 мкВ/К). Селенид гадолиния имеет отличные термоэлектрические свойства и весьма перспективный и применяемый материал в производстве радиоизотопных источников энергии.

Для регулирования атомного реактора применяется так же борат гадолиния. Растворимые соединения гадолиния могут быть использованы для стабилизации растворов, получаемых при переработке [ТВЭЛов](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A2%D0%92%D0%AD%D0%9B) растворением в кислотах для последующего разделения.

Стабилизирующее действие солей гадолиния проявляется в способности «глушить» ядерные реакции в таких растворах, и позволяет осуществлять ряд технологических операций, связанных с концентрированием таких растворов, а значит с уменьшением критического объема и образованием критических масс.

В небольшом объеме некоторые соединения гадолиния применяются для получения сверхнизких температур в научных исследованиях. Так, например, сульфат гадолиния при размагничивании вблизи абсолютного нуля температур позволяет снизить температуру до 0,0001 К. Наряду с сульфатом гадолиния для получения сверхнизких температур используют так же и хлорид гадолиния.

Люминофор оксисульфид гадолиния позволяет получать немного более контрастные рентгеновские снимки. Молибдат гадолиния — компонент галлий-гадолиниевых гранатов.

Эти материалы представляют большой интерес для оптоэлектроники. А селенид гадолиния Gd2Se3 обладает полупроводниковыми свойствами, что находит применение в электронике.

Ванадат гадолиния с ионами неодима и тулия применяется для производства твердотельных лазеров, применяемых для лучевой обработки металлов и камня, а так же и в медицине.

**Глава 2. МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЗАПОМИНАЮЩИХ УСТРОЙСТВ НА ОСНОВЕ ГАДОЛИНИЯ**

Классификация веществ по магнитным свойствам.По реакции на внешнее магнитное поле и характеру внутреннего магнитного упорядочения все вещества в природе можно подразделить на пять групп: *диамагнетики, парамагнетики, ферромагнетики, антиферромагнетики и ферримагнетики*. Перечисленным видам магнетиков соответствуют пять различных видов магнитного состояния вещества: диамагнетизм, парамагнетизм, ферромагнетизм, антиферромагнетизм и ферримагнетизм.

К *диамагнетикам* относят вещества, у которых магнитная восприимчивость отрицательна и не зависит от напряженности внешнего магнитного поля. К диамагнетикам относятся инертные газы, водород, азот, многие жидкости (вода, нефть и ее производные), ряд металлов (медь, серебро, золото, цинк, ртуть, галлий и др.), большинство полупроводников (кремний, германий, соединения А3В5, А2В6) и органических соединений, щелочно-галоидные кристаллы, неорганические стекла и др. Диамагнетиками являются все вещества с ковалентной химической связью и вещества в сверхпроводящем состоянии.

К *парамагнетикам* относят вещества с положительной магнитной восприимчивостью, не зависящей от напряженности внешнего магнитного поля. К числу парамагнетиков относят кислород, окись азота, щелочные и щелочноземельные металлы, некоторые переходные металлы, соли железа, кобальта, никеля и редкоземельных элементов.

К *ферромагнетикам* относят вещества с большой положительной магнитной восприимчивостью (до 106), которая сильно зависит от напряженности магнитного поля и температуры.

*Антиферромагнетиками* являются вещества, в которых ниже некоторой температуры спонтанно возникает антипараллельная ориентация элементарных магнитных моментов одинаковых атомов или ионов кристаллической решетки. При нагревании антиферромагнетик испытывает фазовый переход в парамагнитное состояние. Антиферромагнетизм обнаружен у хрома, марганца и ряда редкоземельных элементов (Ce, Nd, Sm, Tm и др.). Типичными антиферромагнетиками являются простейшие химические соединения на основе металлов переходной группы типа окислов, галогенидов, сульфидов, карбонатов и т.п.

К *ферримагнетикам* относят вещества, магнитные свойства которых обусловлены нескомпенсированным антиферромагнетизмом. Подобно ферромагнетикам они обладают высокой магнитной восприимчивостью, которая существенно зависит от напряженности магнитного поля и температуры. Наряду с этим ферримагнетики характеризуются и рядом существенных отличий от ферромагнитных материалов.

Свойствами ферримагнетиков обладают некоторые упорядоченные металлические сплавы, но, главным образом, - различные оксидные соединения, среди которых наибольший практический интерес представляют ферриты.

**Классификация магнитных материалов.**

Применяемые в электронной технике магнитные материалы подразделяют на две основные группы: *магнитотвердые и магнитомягкие*. В отдельную группу выделяют *материалы специального назначения*.

К *магнитотвердым* относят материалы с большой коэрцитивной силой НC. Они перемагничиваются лишь в очень сильных магнитных полях и служат для изготовления постоянных магнитов.

К *магнитомягким* относят материалы с малой коэрцитивной силой и высокой магнитной проницаемостью. Они обладают способностью намагничиваться до насыщения в слабых магнитных полях, характеризуются узкой петлей гистерезиса и малыми потерями на перемагничивание. Магнитомягкие материалы используются в основном в качестве различных магнитопроводов: сердечников дросселей, трансформаторов, электромагнитов, магнитных систем электроизмерительных приборов и т. п.

Условно магнитомягкими считают материалы, у которых НC < 800 А / м, а магнитотвердыми – с НC > 4 кА / м. Необходимо, однако, отметить, что у лучших магнитомягких материалов коэрцитивная сила может составлять менее 1 А / м, а лучших магнитотвердых материалах ее значение превышает 500 кА/м. По масштабам применения в электронной технике среди материалов специального назначения следует выделить материалы с прямоугольной петлей гистерезиса (ППГ), ферриты для устройств сверхвысокочастотного диапазона и магнитострикционные материалы.

Внутри каждой группы деление магнитных материалов по родам и видам отражает различия в их строении и химическом составе, учитывает технологические особенности и некоторые специфические свойства.

Свойства магнитных материалов определяются формой кривой намагничивания и петли гистерезиса. Магнитомягкие материалы применяются для получения больших значений магнитного потока. Величина магнитного потока ограничена магнитным насыщением материала, а потому основным требованием к магнитным материалам сильноточной электротехники и электроники является высокая индукция насыщения. Свойства магнитных материалов зависят от их химического состава, от чистоты используемого исходного сырья и технологии производства. В зависимости от исходного сырья и технологии производства магнитомягкие материалы делятся на три группы: монолитные металлические материалы, порошковые металлические материалы (магнитодиэлектрические) и оксидные магнитные материалы, кратко называемые ферритами.

#### Единицы магнитных величин и магнитные свойства веществ

В электромагнитных устройствах автоматики, вычислительной и измерительной техники воздействие на магнитный элемент производится либо магнитным полем тока, проходящего по проводнику или обмотке, либо непосредственно магнитным полем (например, в феррозондах). Это магнитное поле является внешним по отношению к магнитному сердечнику — основе электромагнитных элементов.

Прежде чем перейти к природе магнитных свойств вещества, напомним единицы магнитных величин в Международной системе единиц (СИ).

Внешнее магнитное поле линейного проводника с током *I* характеризуется напряженностью магнитного поля (А / м):

*H = I /* (2 *r*) ,

где *r —* расстояние от проводника до точки, в которой определяется напряженность.

Если ток проходит по обмотке с числом витков ** , то он создает намагничивающую силу (Н. С.) или магнитодвижущую силу (М. Д. С.) (А):

*F = I* .

Если эта обмотка равномерно намотана на ферромагнитный сердечник с одинаковым сечением *S* по всей его длине *l* (например, на кольцевой сердечник), то напряженность магнитного поля в сердечнике

*Н = I* / *l* .

Под действием н. с. в сердечниках магнитных элементов создается магнитный поток *Ф*. Если магнитный поток Ф проходит по сердечнику с обмоткой, имеющей  витков, то потокосцепление обмотки (Вб):

* = Ф* .

Наряду с напряженностью магнитное поле характеризуется магнитной индукцией ***В*** (Тл); определяемой для равномерного поля выражением

*В* = Ф / *S* ,

где *S* – площадь, через которую проходит магнитный поток.

Индуктивность (Гн)

*L = * / *I* .

Магнитная постоянная * 0*, (магнитная проницаемость вакуума) представляет собой отношение магнитной индукции к напряженности магнитного поля в вакууме:

* 0 = В / Н*

и является физической константой, численно равной:

Напряженность внешнего магнитного поля не зависит от свойств среды (от свойств вещества), где создается магнитный поток.

Магнитная же индукция определяется как напряженностью, так и свойствами среды (вещества), характеризующимися относительной магнитной проницаемостью ** , (или просто магнитной проницаемостью), которая показывает, во сколько раз проницаемость вещества больше или меньше проницаемости вакуума.

Магнитная индукция в среде (веществе)

*В =   0Н* , (1)

где *  0 =  а* – абсолютная магнитная проницаемостьвещества.

Чтобы понять магнитные свойства различных веществ, характеризуемые значением ** , и, в частности, материалов, которые применяют для изготовления сердечников электромагнитных элементов разных типов, необходимо знать строение атомов и кристаллов твердых тел. Как известно, атом состоит из ядра и электронов, вращающихся вокруг ядра по орбитам. Круговой ток создает магнитный момент, (А м2), определяемый формулой

*m = i S ,*

где *i —* сила тока*,* А; *S —* площадь, обтекаемая током, м 2; поэтому вращающийся по орбите электрон обладает некоторым *орбитальным магнитным моментом.* Кроме того, при движении по орбите каждый электрон обладает свойством, близким к свойствам заряженного тела, вращающегося вокруг своей оси.

Это свойство называют спином электрона. Спин электрона, эквивалентный круговому току, обусловливает *спиновый магнитный момент.* Протоны и нейтроны, входящие в ядро атома, тоже имеют некоторые магнитные моменты, но в сотни раз меньшие, чем электроны. Поэтому можно считать, что магнитные свойства атома определяются в основном магнитными свойствами его электронов (рисунок 1, а). В случае нескольких электронов полный, или собственный, магнитный момент атома определяется векторной суммой орбитальных и спиновых моментов с учетом их направления.

Орбитальные и спиновые магнитные моменты могут иметь лишь одно из двух возможных направлений (согласное или противоположное). В том случае, если они направлены в противоположные стороны, магнитные моменты пары электронов взаимно компенсируются.

Это имеет место в любой полностью заполненной оболочке, например, у атома гелия, изображенного на рисунок 1, *б.* Собственный магнитный момент такого атома в отсутствие внешнего поля равен нулю.

Рисунок 1. Магнитные моменты электрона в атоме.

Магнитный момент единицы объема вещества называют намагниченностью (А / м)

*J* =  *m* / *V* ,

где * m* – суммарный момент атомов, занимающих объем *V*.

Намагниченность можно рассматривать как напряженность, создаваемую микротоками электронных оболочек вещества. Поэтому индукцию в веществе можно представить как

*В =  0 (Н + J)* (2)

Часто векторы *Н*и *J*имеют одинаковое направление. При этом можно перейти к скалярному выражению и разделить обе части равенства (2) на *Н*:

*B* / *H = * 0 (1 + *1* / *H*) (3)

Отношение *J / H* называют магнитной восприимчивостью ** вещества, а из сравнения (1) и (3) следует, что * = 1 + *.

Если на атом воздействует внешнее магнитное поле *Н,* то возникает прецессия орбит электронов вокруг вектора этого поля. Прецессия орбиты, показанная на рисунке 1, *в* пунктиром, эквивалентна некоторому дополнительному вращению электрона, которое вследствие его заряда, создает дополнительный магнитный момент. По правилу Ленца этот магнитный момент всегда направлен против внешнего поля и стремится ослабить его. Это явление называют диамагнетизмом; оно присуще атомам всех веществ.

У *диамагнитных веществ* вектор намагниченности направлен навстречу вектору напряженности поля (рис. 1, в), поэтому их магнитная восприимчивость отрицательна, а ** *< 1*. Магнитная индукция в таких веществах меньше, чем в вакууме, при одной и той же напряженности внешнего поля *H.* Кроме инертных газов являются диамагнитными вода, некоторые металлы (медь, серебро, золото, ртуть, цинк, свинец, висмут) и многие органические соединения.

У *парамагнитных веществ* атомы обладают отличными от нуля собственными магнитными моментами, которые в отсутствие внешнего поля ориентированы равновероятно по всем направлениям; поэтому средний магнитный момент вещества равен нулю. При наложении внешнего поля возникают силы, которые преодолевают дезориентирующее действие теплового движения атомов и ориентируют магнитные моменты атомов по полю подобно магнитным стрелкам, помещенным во внешнее поле. Эта ориентация превышает диамагнитный эффект, создаваемый прецессией электронных орбит, в результате чего у парамагнетиков общая намагниченность *совпадает с* направлением внешнего поля. Магнитная восприимчивость парамагнетиков имеет положительное значение, а * > 1*. К парамагнетикам относятся многие металлы (магний, кальций, алюминий, хром, молибден, марганец) и соли железа, кобальта, никеля, редкоземельных элементов и др. У диамагнетиков и парамагнетиков – слабомагнитных веществ – намагниченность невелика и является *наведенной* внешним полем намагниченностью, которая исчезает вместе с исчезновением этого поля.

*Ферромагнетики —* это сильномагнитные вещества, у которых относительная магнитная проницаемость * >>1* и может достигать десятков и даже сотен тысяч. Из химически чистых элементов ферромагнитными свойствами обладают только девять: железо, никель, кобальт, гадолиний и при температурах значительно ниже 0С пять редкоземельных элементов (эрбий, диспрозий, тулий, гольмий и тербий). Однако число ферромагнитных материалов очень велико, потому что к ферромагнитным материалам относятся сплавы самих ферромагнитных элементов и их сплавы с неферромагнитными элементами. Кроме того, известны ферромагнитные сплавы из неферромагнитных элементов.

Как уже отмечалось, собственный магнитный момент атома является суммой орбитальных и спиновых моментов электронов. Физические эксперименты показали, что *ферромагнитные свойства определяются именно нескомпенсированными спинами* электронов.

В атомах с достаточно большими порядковыми номерами электроны сгруппированы в электронные оболочки (слои). Максимальное число электронов в слое равно *2 n 2*. В слоях имеются подслои: первый *s*, второй *р,* третий *d*, четвертый *f,* пятый *g*. Для каждого подслоя существует свое предельное число электронов, полностью заполняющих подслой, причем у заполненных слоев и подслоев как орбитальные, так и спиновые магнитные моменты взаимно скомпенсированы. По мере увеличения числа электронов в атоме происходит последовательное заполнение слоев и подслоев и лишь у ферромагнетиков эта последовательность нарушается.

На рисунке 2, *а* изображены электронные слои (их номер обозначают цифрой) и подслои (*s*, *р, d*) в атоме железа. В скобках *около* каждого подслоя указано число электронов, необходимое для полного его заполнения. Например, подслой 3*d* еще не заполнен (в нем шесть электронов, а для заполнения нужно десять) и в то же время началось заполнение следующего подслоя 4*s*, который имеет два электрона. В незаполненном подслое пять электронов обладают положительным (правым) спином и лишь один – отрицательным (левым). Следовательно, атом железа имеет четыре нескомпенсированных спина. Подобное отсутствие компенсации спиновых моментов в одном из внутренних слоев электронной оболочки атома является необходимым условием ферромагнетизма.

Рисунок 2 – Условия ферромагнетизма:
a - электронные слои и подслои атома железа б - график зависимости интеграла обмена от отношения расстояния между атомами a к диаметру незаполненного слоя d.

Электроны внешнего (наружного) слоя являются валентными и при химических взаимодействиях различных элементов их магнитные моменты взаимно компенсируются даже в том случае, когда у отдельно рассматриваемого атома во внешнем слое имеются электроны с нескомпенсированными спинами.

Наличие нескомпенсированных спинов во внутренних слоях является необходимым, но недостаточным условием ферромагнетизма. Кроме того, изолированные друг от друга атомы таких веществ не проявляют ферромагнитных свойств. Эти свойства наблюдаются только в кристаллическом состоянии при *обменном* взаимодействии атомов в кристалле, когда электроны внутренних незаполненных слоев принадлежат одновременно и своим и соседним атомам. Такое взаимодействие характеризуется интегралом обмена, величина и знак которого в значительной степени зависят от относительного расстояния между атомами в кристаллической решетке.

При положительном значении этого интеграла обменное взаимодействие атомов приводит к *параллельной* ориентации нескомпенсированных спинов, обусловливающей спонтанную (то есть самопроизвольную) намагниченность вещества *J*S, которая характеризует его *ферромагнитные* свойства. Слово «спонтанная» подчеркивает, что эта намагниченность является следствием сил межатомного взаимодействия, а не появляется, как наведенная намагниченность у диа- и парамагнетиков, лишь в результате воздействия на вещество внешнего магнитного поля.

При отрицательном значении интеграла обмена нескомпенсированные спины электронов в незаполненных внутренних слоях соседних атомов самопроизвольно устанавливаются *антипараллельно* и, таким образом, взаимно компенсируются, так что собственный магнитный момент вещества становится равным нулю и спонтанная намагниченность отсутствует. В этом состоит явление антиферромагнетизма.

Из рисунка 2, *б,* где в скобках рядом с обозначениями элементов указаны числа нескомпенсированных спинов, видно, что железо, кобальт, никель и гадолиний обладают ферромагнитными свойствами; а марганец, несмотря на наличие пяти нескомпенсированных спинов, – антиферромагнитен. Границей областей ферромагнетизма и антиферромагнетизма является отношение расстояния между атомами *а* к диаметру незаполненного слоя *d*, равное 1,5. Этим объясняется, в частности, что марганец приобретает ферромагнитные свойства в сплавах с такими неферромагнитными элементами, как висмут, олово и др., атомы которых «раздвигают» решетку марганца, увеличивая расстояние между атомами.

При значении отношения *а / d,* большем нескольких единиц, область ферромагнетизма переходит по существу в область парамагнетизма.

Все ферромагнетики и антиферромагнетики — вещества кристаллические, причем кристаллическую решетку антиферромагнетика можно рассматривать как сложную решетку, состоящую из двух подрешеток, намагниченных противоположно (скомпенсированных). У некоторых веществ эта компенсация может оказаться неполной. Явление неполной компенсации магнитных моментов двух подрешеток, называемое ферримагнетизмом, приводит ктому, что в ферримагнетиках также возникает некоторая результирующая спонтанная намагниченность, которая, однако, заметно меньше спонтанной намагниченности ферромагнетиков, так как она представляет собой разность намагниченностей подрешеток.

По отношению к внешнему полю ферримагнетик подобен ферромагнетику, то есть его относительная магнитная проницаемость  >> 1 и может достигать нескольких тысяч. Поэтому ферримагнитные материалы — ферриты, состоящие из оксидов металлов, часто называют *неметаллическими ферромагнетиками.*

Рисунок 3. Графики зависимости спонтанной намагниченности от температуры.

При повышении температуры вещества энергия теплового движения стремится разрушить состояние спонтанной намагниченности. При температуре, называемой точкой Кюри  , энергия теплового движения становится достаточной для преодоления ориентирующего действия обменной энергии и вещество утрачивает ферромагнитные свойства, превращаясь в парамагнетик. Чем выше интеграл обмена ферромагнетика, тем выше точка Кюри. Для железа, кобальта, никеля и гадолиния точка Кюри равна соответственно 1043, 1400, 631 и 289 К, что хорошо согласуется с рисунком 2, *б.*

При *Т = 0С* энергия теплового движения равна нулю и спонтанная намагниченность принимает наибольшее возможное значение. На рисунке 3, *а, б, в* показаны графики зависимости спонтанной намагниченности от температуры.

***Ферриты.***

Ферриты представляют собой химические соединения, в общем случае имеющие формулу Ме Fe 2 O 4 , где Мe - чаще всего двухвалентный ион металла, например, Cu, Zn, Mg, Ni, Fe, Co и Mn. В отличие от порошковых сердечников ферриты представляют собой монолитные материалы. Магнитомягкие ферриты кристаллизуются в кубической системе и имеют структуру шпинели - минерала состава MgAl2O4. Чаще всего применяются ферриты следующих типов:

MnO \* ZnO \* 2Fe 2 O 3 - марганцево-цинковый феррит;

NiO \* ZnO \* 2Fe 2 O 3 - никель-цинковый феррит;

MgO \* MnO \* 2Fe 2 O 3 - магний-марганцевый феррит.

Ферриты имеют высокое удельное электрическое сопротивление порядка 10 – 10 9 Ом \* см и благодаря этому низкие потери на вихревые токи. Индукция насыщения составляет приблизительно 20 –25 % от индукции насыщения железа.

Ферриты делятся на три подгруппы:

а) *ферриты с гарантированными потерями и проницаемостью*;

б) *ферриты с прямоугольной петлей гистерезиса*;

в) *ферриты со специальными свойствами*.

Марганец-цинковые ферриты по сравнению с никель-цинковыми имеют меньшие потери. Оба эти вида ферритов относятся к первой подгруппе. Так как никель-цинковые ферриты имеют более высокое электрическое сопротивление, то их целесообразно применять в области частот от 500 кГц до 200 МГц и выше, то есть для цепей высокочастотной техники. Магний-цинковые ферриты предназначены для применения в диапазоне от звуковых частот до нескольких МГц.

*Ферриты с прямоугольной петлей гистерезиса* бывают никель-цинковыми или магний-марганцевыми. В технике УКВ также применяются магний-марганцевые ферриты, однако, соотношение отдельных составных частей в тройной системе отличается от состава магний-марганцевых ферритов с *прямоугольной петлей гистерезиса*. Эти ферриты вместе с магнитострикционными материалами относятся к группе *материалов со специальными свойствами*.

Благодаря своим свойствам, ферриты имеют очень широкий диапазон применения. В настоящее время ферриты применяются в производстве реле, сетевых трансформаторов устройств связи, дросселей, электромеханических преобразователей и резонаторов и т.п. Однако наибольшее распространение ферриты получили в производстве сердечников для катушек (феррокатушек), запоминающих и переключающих цепей и т.п.

**Особенности ферримагнетиков**

Строение ферримагнетиков. Ферримагнетики получили свое название от ферритов, под которыми понимают химические соединения окисла железа Fe 2 O 3 с окислами других металлов. В настоящее время используют сотни различных марок ферритов, отличающихся по химическому составу, кристаллической структуре, магнитным, электрическим и другим свойствам.

Наиболее широкое применение нашли ферриты со структурой природного минерала *шпинели.* Химический состав *ферритов-шпинелей* отвечает формуле Ме Fe 2 O 4 , где под Ме понимают какой-либо двухвалентный катион. На примере этих соединений рассмотрим наиболее характерные особенности магнитных свойств ферримагнетиков.

Исследования показывают, что наличие или отсутствие магнитных свойств определяется кристаллической структурой материалов и, в частности, расположением ионов двухвалентных металлов и железа между ионами кислорода. Элементарная ячейка *шпинели* представляет собой куб, в состав которого входит восемь структурных единиц типа Ме Fe 2 O 4 , то есть 32 иона кислорода, 16 ионов трехвалентного железа и 8 ионов двухвалентного металла. Кислородные ионы расположены по принципу плотной кубической упаковки шаров. При этом возникают междоузлия двух типов: тетраэдрические, образованные окружением четырех ионов, и октаэдрические, образованные окружением шести ионов кислорода. В этих кислородных междоузлиях находятся катионы металлов. Всего в элементарной ячейке шпинели может быть заполнено 8 тетраэдрических промежутков (назовем их позициями типа А) и 16 октаэдрических мест (позиции типа В).

Структуру, в которой все катионы двухвалентного железа занимают позиции типа А, а катионы трехвалентного железа распределяются в междоузлиях типа В, называют *нормальной шпинелью*. Учитывая такой характер распределения катионов по кислородным междоузлиям, формулу феррита со структурой *нормальной шпинели* можно представить в следующем виде: (Мe 2 + )[Fe 3 + Fe 3 + ]O 4, где в круглых скобках указаны ионы, занимающие позиции типа А, а в квадратных – ионы в позициях типа В. Стрелками условно показано направление магнитных моментов катионов. В структуре *нормальной шпинели* кристаллизуются ферриты цинка (Zn Fe 2 O 4) и кадмия (Cd Fe 2 O 4). Как будет показано далее, ферриты со структурой *нормальной шпинели* являются немагнитными.

Чаще встречаются ферриты с иным характером распределения катионов по кислородным междоузлиям. Структура, в которой катионы Ме 2 +находятся в позициях типа В, а катионы трехвалентного железа поровну распределяются между позициями А и В, получила название *обращенной шпинели*. Формулу *обращенной шпинели* с учетом распределения катионов можно записать в виде: (Fe 3 + )[Me 2 + Fe 3 +]O 4.

Структуру *обращенной шпинели* имеют ферриты никеля, кобальта, меди и некоторых других элементов.

Большинство реальных ферритов характеризуется некоторым промежуточным распределением катионов, когда и ионы Ме 2 +, и ионы трехвалентного железа Fe 3 + занимают позиции того и другого типов. Такие структуры называют *амфотерной шпинелью*. Промежуточному распределению катионов соответствует следующая структурная формула:

(Me 2 + 1 – X Fe 3 +X )[Me 2 +X Fe 3 +1 – X ]O 4 , где параметр X характеризует степень обращенности шпинели. Структуре *нормальной и обращенной шпинели* отвечают значения X, равные, соответственно, нулю и единице.

Природа магнитного упорядочения. В ферритах магнитоактивные катионы находятся достаточно далеко друг от друга, поскольку разделены анионами кислорода, не обладающими магнитным моментом. Поэтому прямое обменное взаимодействие между катионами оказывается очень слабым или отсутствует вообще. Их электронные оболочки практически не перекрываются.

**Глава 3. ИЗВЛЕЧЕНИЕ ГАДОЛИНИЯ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ЗАПОМИНАЮЩИХ УСТРОЙСТВ**

Гадолиниево-галлиевые гранаты (ГГГ) формулы Gd3Ga60]2 используются в производстве компонентов запоминающих устройств. В ходе обработки около 80 % исходного материала превращается в отходы или отбраковывается. ГГГ имеют высокую стоимость и их выделение из отходов представляет интерес с экономической точки зрения.

Если процесс выделения приводит к достаточно чистым продуктам, то они могут повторно использоваться в качестве исходного материала. При этом значительно повышается экономичность производства заготовок из ГГГ. Под термином отходы подразумеваются кристаллические остатки (остатки среды для роста кристаллов, части кристаллов, образующиеся на разных стадиях производства), а также мелкий порошок, получающийся при резке, шлифовке и полировке кристаллов граната или подобных материалов.

Переработка этих отходов в течение ряда последних лет вызывает трудности и не решена до сих пор. Все предыдущие попытки были безуспешными из-за низкой растворимости этих сложных оксидов.

Усовершенствованный процесс, предназначен для выделения галлия и гадолиния из отходов, содержащих оба эти элемента в виде оксидов или соединений, переводимых в оксиды.

Отходы мелко измельчаются и затем растворяются в сильных минеральных кислотах. Гадолиний осаждается из очищенных растворов в виде оксалата, галлий выделяется в металлическом виде электролитически. Электролитическое выделение галлия может проводиться до выделения гадолиния в виде оксалата из раствора.

Ниже приводится пример проведения такого процесса. Отходы, подвергаемые переработке, представляют собой остатки загрузки в устройства для роста кристаллов, расколотые части кристаллов со всех стадий переработки, мелкозернистые порошки и пудры после операций резки, шлифовки и полировки гранатов Gd3Ga50]2. Мелкоизмельченный порошок после обработки кристаллов ГГГ высушнвается при 120 °С и затем нагревается при 600 °С в течение нескольких часов для разложения летучих загрязнений.

Мелкозернистые отходы в количестве 1000 г размером <40 мкм, содержащих 34 % галлия и 46 % гадолиния кипятятся с обратным холодильником в течение 2 ч в 2100 мл. 35 %-ной соляной кислоты. Это соответствует 99 % загрузки. После кипячения нерастворившаяся часть отходов отфильтровывается и промывается. После высушивания остаток весит 20 г. Остатки такого типа объединяются и подвергаются повторной обработке кипячением. Фильтрат, включающий промывные воды, объемом 2300 мл, обрабатывается 4000 г металлического галлия при 50 СС в течение 45 мин. Металл должен быть максимально диспергирован.

В ходе этой операции более благородные элементы, присутствующие в растворе, выделяются и частично растворяются в галлии до его насыщения я далее осаждаются в виде интерметаллических включений или в элементарной форме. Высаживание можно проводить с меньшими количествами галлия. Металл может периодически заменяться на новую порцию до достижения необходимой степени очистки. В результате процесса очистки получается раствор с содержанием галлия 140 г/л и гадолиния 190 г/л.

Устанавливается величина рН=1 путем добавления 900 мл 4 н раствора КОН при перемешивании с последующим добавлением 20 мл 30 %-ного раствора перекиси водорода для окисления примесей железа. Осаждение гадолиния проводится при 50 °С путем добавления 1500 г кристаллической технической щавелевой кислоты С204Н2-2Н20; суспензия аккуратно перемешивается 12 ч для полного осаждения оксалата гадолиния.

Оксалат гадолиния Gd2 (С2О4)3 10Н2О отделяется центрифугированием, промывается 200 мл разбавленной щавелевой кислоты (6 г/л) и высушивается при 130 С; превращение в оксид гадолиния достигается прокаливанием при 800 °С. Последующая очистка может проводиться растворением в кислоте и осаждением в виде оксалата гадолиния.

К жидкости после центрифугирования и промывки осадка (3300 мл) добавляют 2300 г КОН при интенсивном перемешивании до рН=12. 6000 мл раствора с содержанием галлия 55 г/л и гадолиния 1 г/л подвергается электролизу при 60 °С с использованием катода из нержавеющей стали и графитового анода при плотности тока около 0,1 А/см2. После 48 ч осаждается 325 г галлия и остается раствор с содержанием 0,4 г/л галлия, не подвергаемый дальнейшей переработке.

Осажденный металл имеет чистоту 99,99% и может быть непосредственно превращен в оксид. Содержание гадолиния находится ниже фиксируемого количества — (0,3 ррт), определяемого методом масс-спектрометрии.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Нефедцев Е. В. «Радиоматериалы и радиокомпо», Томск 2000 г.

2. Пасынков В.В., Сорокин В.С. «Материалы электронной техники», Москва 1986 г.

3. Тареев Б.М. «Электрорадиоматериаллы», Москва 1978 г.