

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Н. А. ТОРОПОВ, Е. А. ПОРАЙ-КОШИЦ и А. И. БОРИСЕНКО

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ В СИСТЕМЕ $\text{CoO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 11 IV 1949)

Развитие некоторых отраслей электротехники тесно связано с изысканиями в области новых магнитных материалов, из которых в последние годы особое внимание уделяется ферритам. В предыдущем нашем сообщении ⁽¹⁾ приводились результаты физико-химического исследования бинарной системы $\text{NiO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$. Следующим этапом нашей работы явилось изучение бинарной системы $\text{CoO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$, результаты которого приводятся ниже.

Изучая реакцию ферритизации в смесях состава $\text{CoO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{CoO} + 3\text{Fe}_2\text{O}_3$, Ю. П. Симанов и сотрудники ⁽²⁾ установили интервал температур, в котором происходит образование феррита кобальта, и констатировали, что образование феррита никеля протекает быстрее, чем образование феррита кобальта.

Краузе и Тиль ⁽³⁾ синтезировали в окислительной среде феррит кобальта и, применяя рентгенографические методы, исследовали его свойства как красителя для керамических изделий.

Лонге ⁽⁴⁾ наблюдала образование феррита кобальта при кипячении гидроокисей в воде. По данным того же автора ⁽⁵⁾, образование феррита кобальта при низких температурах возможно только в присутствии воды. Количество образующегося феррита определялось автором по величине магнитного эффекта; полнота реакции ферритизации при этом не исследовалась.

Для установления области существования ферритных фаз смеси CoO и Fe_2O_3 , после соответствующей термообработки, были нами подвергнуты химическому, петрографическому и рентгеновскому анализам.

Синтез феррита кобальта осуществлялся путем реакции в твердой фазе. Исходные окислы кобальта и железа осаждались щелочами из растворов их хлористых солей, взятых в требуемом соотношении. Смеси гидроокисей кобальта и железа отфильтровывались, тщательно промывались, высушивались при 120° и брикетировались под давлением 3000 кг/см^2 . Термообработка образцов проводилась в платиновой печи при температуре 1100° , при продолжительности обжига 40 час. Микроскопические и рентгенографические исследования показали, что при этих условиях реакция ферритообразования в смеси состава $\text{CoO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ завершается полностью.

Химическое исследование обожженных образцов показало достаточную точность дозирования растворов, что видно из табл. 1.

Химическое исследование обожженных смесей, подвергнутых повторному обжигу при более высоких температурах, показывает, что образование магнетита, контролируемого по содержанию закиси же-

Таблица 1

Состав смеси	Найдено, %		Вычислено, %	
	CoO	Fe ₂ O ₃	CoO	Fe ₂ O ₃
CoO + Fe ₂ O ₃	31,80	68,19	31,94	68,06
2CoO + Fe ₂ O ₃	48,09	51,62	48,41	51,59
CoO + 2Fe ₂ O ₃	19,13	80,78	19,00	81,00

леза, наблюдается только в образцах, содержащих 3 и более молей окиси железа на 1 моль закиси кобальта (табл. 2).

Таблица 2

Нагревание при 1300° в течение 3,5 час.

Состав смеси	FeO, %
3 CoO + 2 Fe ₂ O ₃	—
CoO + Fe ₂ O ₃	—
2 CoO + 3 Fe ₂ O ₃	—
CoO + 2 Fe ₂ O ₃	—
2 CoO + 5 Fe ₂ O ₃	—
CoO + 3 Fe ₂ O ₃	0,68
CoO + 4 Fe ₂ O ₃	1,04
CoO + 5 Fe ₂ O ₃	1,81

Данные показывают, что термическая диссоциация окиси железа $6\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$ в смесях с CoO происходит менее интенсивно, чем в смесях с NiO (1).

Микроскопическое исследование образцов в отраженном свете с использованием трактителей показало, что смеси, содержащие избыточное против эквимолекулярного количество закиси кобальта, дают пористые материалы, представленные двумя фазами — темносерой и темножелтой. По мере уменьшения в смесях закиси кобальта количество темносерого вещества уменьшается и наблюдается переход от неправильной, мелкозернистой структуры темножелтой составляющей к неправильным четырехугольникам, особенно хорошо распознаваемым после травления азотной кислотой.

Мономинеральные образования обнаружены у смесей, составы которых лежат в интервале от CoO + Fe₂O₃ до 2CoO + 5Fe₂O₃ включительно; эти смеси дают материал хорошей кристаллизации. Образец состава CoO + Fe₂O₃ имеет наименьшую пористость и наилучшую кристаллизацию. Травление такого образца азотной кислотой обнаруживает отдельные кристаллы, образующие крупные агрегаты, которые занимают при увеличении $\times 1050$ иногда все поле зрения и иногда имеют небольшое количество пор; по последним очерчиваются стороны неправильных четырехугольников и шестиугольников. С увеличением окиси железа цвет меняется от темножелтого для смеси состава CoO + Fe₂O₃ до желтого для смеси состава 2CoO + 5Fe₂O₃.

Все образцы, содержащие 3 и более молей окиси железа на 1 моль закиси кобальта, представлены двумя веществами, из которых первое желтого цвета и второе — светлое, причем светлые зерна распределены чаще всего в порах. Количество светлого вещества увеличивается с возрастанием окиси железа в смесях, достигая 45—50% в

образце состава $\text{CoO} + 6\text{Fe}_2\text{O}_3$. Кроме того, увеличение количества окиси железа в смесях вызывает увеличение пористости материала.

Микроскопическим исследованием установлено наличие двух фаз — темносерой и темножелтой для образцов, содержащих закись кобальта в количествах, больше эквимолекулярного, а также двух фаз — желтой и светлой для образцов, содержащих 3 и более молей окиси железа на 1 моль закиси кобальта. Смесь состава $\text{CoO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ пред-

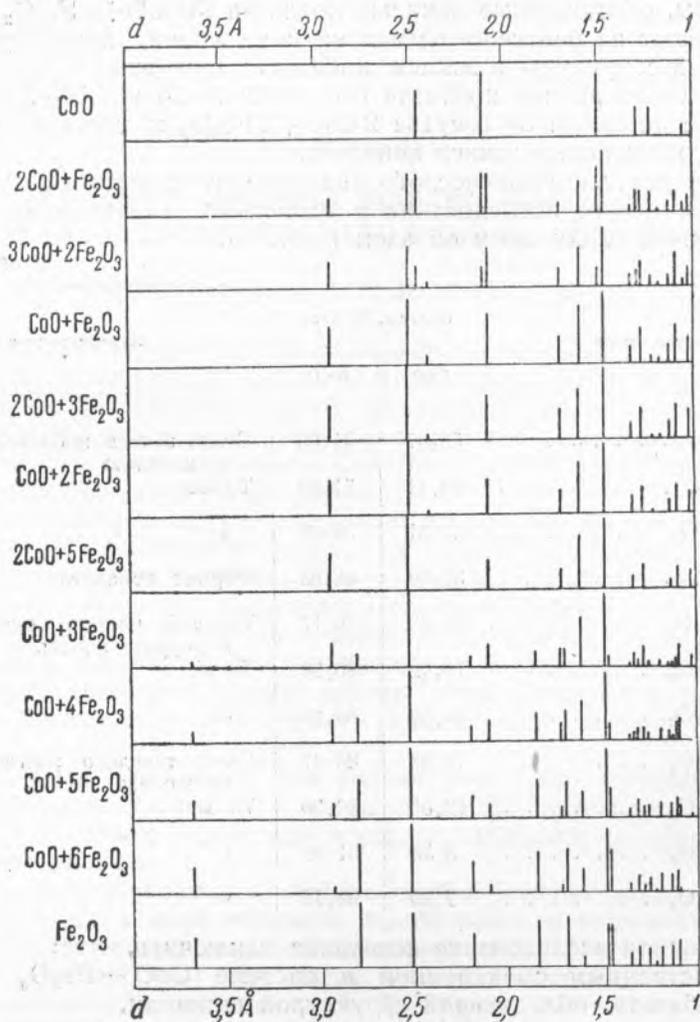


Рис. 1. Результаты рентгеновского исследования образцов, полученных при 1100°

ставлена мономинеральным темножелтым материалом, сохраняющим однородность, но меняющим цвет до желтого при переходе к образцу состава $2\text{CoO} + 5\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Рентгенографическое исследование производилось с помощью лучей $K_{\alpha, \beta}$ Fe. По полученным рентгенограммам были определены углы скольжения и межплоскостные расстояния d . Интенсивность линий определялась визуально по десятибалльной системе.

Рассмотрение диаграмм положения и относительной интенсивности линий (рис. 1) показывает, что свободная окись железа обнаруживается в образце состава $\text{CoO} + 3\text{Fe}_2\text{O}_3$ и во всех других образцах с большим содержанием окиси железа. Интенсивность наиболее ха-

рактрных для Fe_2O_3 линий ($d=3,680; 2,690; 2,208$ и $1,840 \text{ \AA}$) возрастает по мере перехода к образцу $\text{CoO}+6\text{Fe}_2\text{O}_3$. Начиная с образца $2\text{CoO}+5\text{Fe}_2\text{O}_3$, указанные линии полностью отсутствуют.

Шпинельная структура образца состава $\text{CoO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ сохраняется в чистом виде до состава $2\text{CoO}+5\text{Fe}_2\text{O}_3$ включительно и частично обнаруживается в образцах с более высоким содержанием окиси железа.

Образцы, обогащенные закисью кобальта ($3\text{CoO}+2\text{Fe}_2\text{O}_3$ и более), обнаруживают на рентгенограммах наличие линий, характерных для шпинельной структуры и закиси кобальта; при этом интенсивность основных линий закиси кобальта ($d=2,450; 2,120$ и $1,500 \text{ \AA}$) возрастает по мере перехода от состава $2\text{CoO}+2\text{Fe}_2\text{O}_3$ к составам с более высоким содержанием закиси кобальта.

Данные рентгенографического анализа согласуются с результатами микроскопического исследования и позволяют характеризовать продукты синтеза следующим образом (табл. 3).

Т а б л и ц а 3

Состав смеси	Содерж. % вес.		Характеристика
	CoO	Fe_2O_3	
$3\text{CoO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$	58,47	41,53	Смесь закиси кобальта и феррита кобальта
$2\text{CoO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$	48,41	51,59	То же
$3\text{CoO} + 2\text{Fe}_2\text{O}_3$	41,31	58,69	»
$\text{CoO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$	31,94	68,06	Феррит кобальта
$2\text{CoO} + 3\text{Fe}_2\text{O}_3$	23,83	76,17	Твердый раствор окиси железа в феррите кобальта
$\text{CoO} + 2\text{Fe}_2\text{O}_3$	19,02	80,98	То же
$2\text{CoO} + 5\text{Fe}_2\text{O}_3$	15,80	84,20	»
$\text{CoO} + 3\text{Fe}_2\text{O}_3$	13,53	86,47	Смесь твердого раствора и окиси железа
$\text{CoO} + 4\text{Fe}_2\text{O}_3$	10,50	89,50	То же
$\text{CoO} + 5\text{Fe}_2\text{O}_3$	8,58	91,42	»
$\text{CoO} + 6\text{Fe}_2\text{O}_3$	7,25	92,75	»

Проведенное исследование позволяет заключить, что:

1. Единственным соединением в системе $\text{CoO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ является феррит кобальта, обладающий структурой шпинели.

2. В системе закись кобальта — окись железа образуются твердые растворы, ингредиентами которых являются феррит кобальта и окись железа, причем 1 моль феррита растворяет при 1100° 1,5 моля окиси железа.

3. Закись кобальта в тех же условиях термообработки не растворяется в феррите кобальта.

Всесоюзный научно-исследовательский институт «Гипроцемент»

Поступило
11 IV 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹Н. А. Торопов и А. И. Борисенко, ДАН, 63, № 6 (1948). ²Т. И. Булгакова, Я. И. Герасимов, Ю. П. Симанов и Л. Л. Клячко-Гурвич, ЖОХ, 18, 1, 154 (1948). ³О. Krause u. W. Thiel, Ber. deutsch. Ker. Ges., 104, 169 (1934). ⁴J. Longuet, C. R., 213, 483 (1941). ⁵J. Longuet, C. R., 213, 577 (1941).