

Н. А. ТОРОПОВ и А. И. БОРИСЕНКО

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $\text{CuO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 30 XII 1949)

Изучая свойства феррита меди, представляющего интерес для металлургии, В. Мостович и Г. Успенский ⁽¹⁾ констатировали, что реакция образования CuFe_2O_4 протекает в интервале температур 700—800°, однако повышение температуры синтеза до 900° способствует возрастанию магнитного эффекта.

Райшадхури ⁽²⁾ отмечает, что на магнитные свойства феррита меди оказывает влияние продолжительность нагревания.

Форестье и Лонге ⁽³⁾, подвергая кипячению гель, полученный приливанием раствора едкого натра к смеси растворов солей железа и меди, наблюдали образование продукта, рентгенограмма которого давала линии, соответствующие линиям феррита меди.

Подвергая рентгенографическому исследованию смеси окислов железа и меди, составленные в различных соотношениях и обработанные в разных условиях, Миллиган и Холмс ⁽⁴⁾ установили, что при 1000° в системе $\text{CuO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ образуется одно соединение — феррит меди.

Аркель и сотрудники ⁽⁵⁾, исследуя смеси окислов железа и меди, обожженные при 1250° в течение 3 час., установили, что в 30 мол. феррита растворяется 40 мол. окиси железа.

Для установления области существования ферритных фаз в системе $\text{CuO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ нами применялись методы синтеза и исследования, описанные в наших предыдущих сообщениях ^(6,7).

Термический анализ как чистого воздушно-сухого гидрата окиси меди, так и в смеси с окисью железа (рис. 1) показал, что, кроме дегидратации, завершающейся при 310°, на кривых нагревания наблюдается значительный эндотермический эффект при 1104°. Химическое исследование образца окиси меди, подвергнутого закалке от температур 800 и 1200°, показало, что второй эндотермический эффект обусловлен диссоциацией:

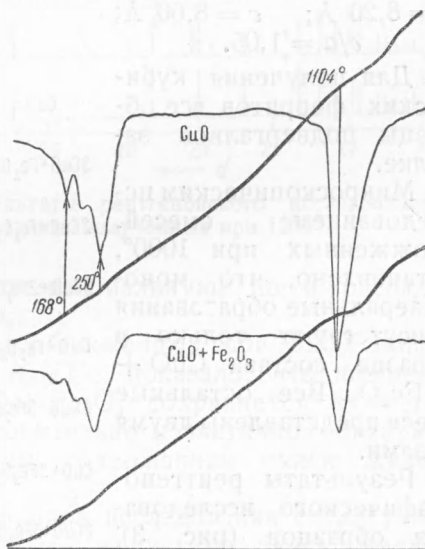
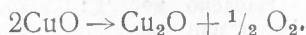


Рис. 1. Кривые нагревания чистого воздушно-сухого гидрата окиси меди и в смеси с окисью железа

Образец, закаленный от 800°
 Найдено вес. %: Cu 80,04
 CuO. Вычислено вес. %: Cu 79,89
 Образец, закаленный от 1200°
 Найдено вес. %: Cu 88,97
 Cu₂O. Вычислено вес. %: Cu 88,82

При 1050° диссоциация протекает с заметной скоростью, что не позволяет обжигать смесь окислов при температурах, превышающих 1000°.

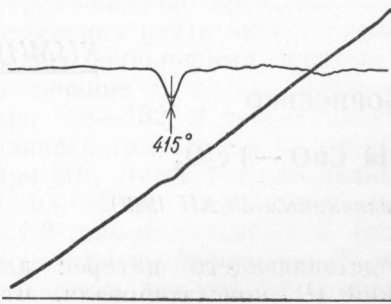


Рис. 2. Кривая нагревания отожженного CuFe₂O₄

Термический анализ феррита меди, полученного спеканием при 1000°, показал, что на кривой нагревания CuFe₂O₄ обнаруживается небольшой эндотермический эффект при 415° (рис. 2). Постоянство состава феррита меди, установленное химическим анализом, свидетельствует о полиморфном превращении CuFe₂O₄. Расчет рентгенограмм показал, что закаленный феррит меди прекрасно укладывается

в кубическую решетку. Решетка со следующими параметрами:

$$a = 8,20 \text{ \AA}; \quad c = 8,60 \text{ \AA}; \\ c/a = 1,05.$$

Для получения кубических ферритов все образцы подвергались закалке.

Микроскопическим исследованием смесей, обожженных при 1000°, установлено, что мономинеральные образования присутствуют только в образце состава CuO + Fe₂O₃. Все остальные смеси представлены двумя фазами.

Результаты рентгенографического исследования образцов (рис. 3), полученных спеканием при 1000°, показали, что свободная от посторонних ингредиентов шпильная структура выявлена только для образца состава CuO + Fe₂O₃.

Феррит меди, полученный обжигом при 1000° в течение 40 час., проявляет устойчивость к воздействию более высоких температур и не подвергается распаду при 1200°.

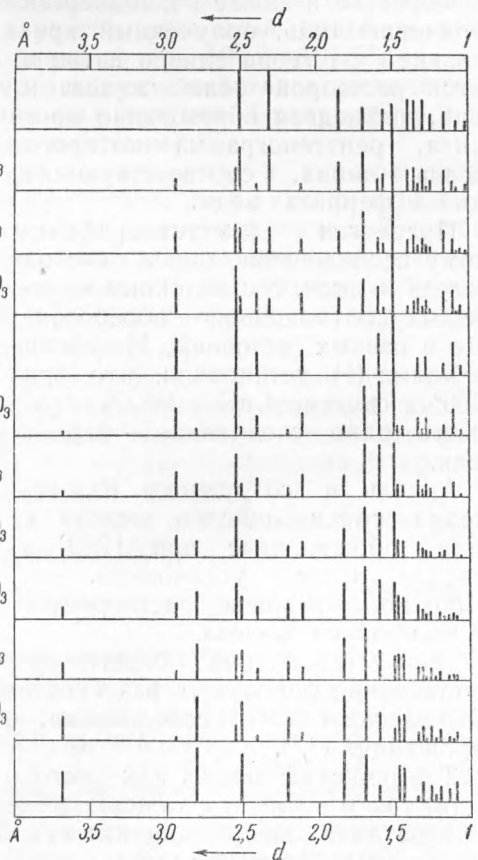


Рис. 3. Результаты рентгеновского исследования образцов, полученных при 1000°

Найдено вес. %: Cu 26,48; Fe 46,70
 CuFe₂O₄. Вычислено вес. %: Cu 26,56; Fe 46,66

Химический анализ смесей феррита меди и окиси железа, обожженных при 1200°, показал, что закись железа появляется в незначительных количествах и притом не во всех составах:

Обжиг 10 час. при 1200°. Содержание FeO: CuO + Fe₂O₃ нет; 2CuO + 3Fe₂O₃ нет; CuO + 2Fe₂O₃ нет; 2CuO + 5Fe₂O₃ нет; CuO + 3Fe₂O₃ — 0,26 вес. % FeO; CuO + 4Fe₂O₃ — 0,37 вес. % FeO; CuO + 5Fe₂O₃ — 0,51 вес. % FeO.

Микроскопическим исследованием обожженных при 1200° смесей установлено, что мономинеральные образования дают образцы, заключенные в границах составов от CuO + Fe₂O₃ до 2CuO + 5Fe₂O₃ включительно.

Подвергнутый закалке образец состава 2CuO + 5Fe₂O₃ является однофазным, после отжига в нем обнаруживаются две фазы. Следовательно, при отжиге закаленного образца состава 2CuO + 5Fe₂O₃ происходит не только превращение кубической разновидности в тетрагональную, но и распад с выделением окиси железа и CuFe₂O₄.

Рентгенографическое исследование обожженных при 1200° образцов, выполненное с помощью лучей K_{α,β} Fe, показало, что шпинельная структура образца состава CuO + Fe₂O₃ сохраняется в чистом виде до состава 2CuO + 5Fe₂O₃ включительно и частично обнаруживается в образцах с более высоким содержанием окиси железа (рис. 4).

Данные применения различных методов исследования согласуются между собой и позволяют заключить, что в системе окись меди — окись железа в пределах концентраций Fe₂O₃ от 66,74 до 83,38 вес. % реализуется ряд твердых растворов. Составы, лежащие в границах однородности ферритной фазы, имеют структуру шпинели.

Положение Р. Эванса (8) о неограниченной растворимости γ-Fe₂O₃ в феррите не нашло экспериментального подтверждения.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступило
30 XII 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Мостовичи Г. Успенский, Цветн. мет., 5, 960 (1930). ² D. P. Raychaudhuri, Ind. Journ. Phys., 9, 5, 417 (1935); 9, 5, 425 (1935). ³ H. Forestier et J. Longuet, C. R., 208, 1729 (1939). ⁴ W. O. Melligan and J. Holmes, Journ. Am. Chem. Soc., 63, 1, 149 (1941). ⁵ A. E. Van Arkel, E. J. W. Verwey et M. A. Van Bruggen, Rec. Trav. Chim., 55, 5, 331 (1936). ⁶ Н. А. Торопов и А. И. Борисенко, ДАН, 63, № 6 (1948). ⁷ Н. А. Торопов, Е. А. Порай-Кошиц и А. И. Борисенко, ДАН, 66, № 5 (1949). ⁸ Р. Эванс, Введение в кристаллохимию, М. — Л., 1948, стр. 204.

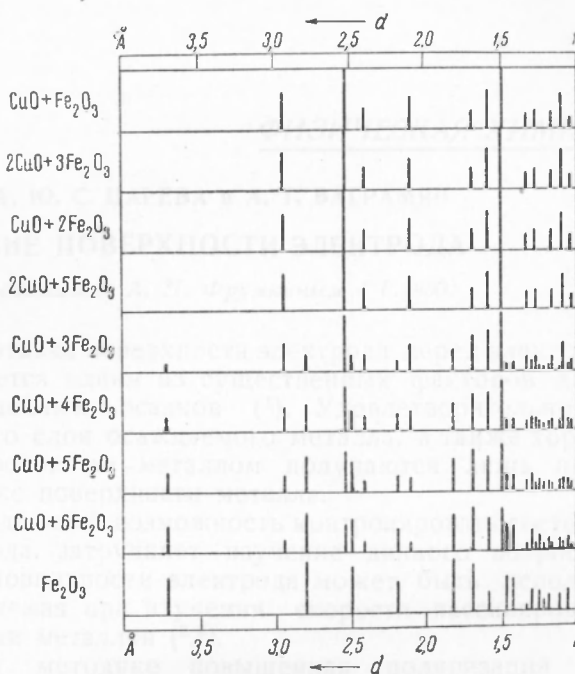


Рис. 4. Результаты рентгеновского исследования образцов, полученных при 1200°