

ХИМИЯ

Н. А. ТОРОПОВ и А. И. БОРИСЕНКО

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ В СИСТЕМАХ  $\text{NiO} - \text{ZnO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$   
и  $\text{CuO} - \text{ZnO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 27 X 1950)

1. В предыдущей нашей работе было показано <sup>(1)</sup>, что в бинарных системах, составленных окисью железа и окислами некоторых двухвалентных металлов, реализуются твердые растворы, компонентами которых являются ферриты и низкотемпературная разность окиси железа. В трех бинарных системах были установлены пределы растворимости  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и показано, что окислы  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$  и  $\text{CuO}$  не образуют с ферритами твердых растворов, аналогичных тем, которые наблюдались в системе  $\text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  для алюмината никеля и  $\text{NiO}$  <sup>(2)</sup>.

Применяя методы, описанные в нашем сообщении <sup>(3)</sup>, мы подвергли изучению тройную систему  $\text{NiO} - \text{ZnO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Детальному исследованию были подвергнуты составы, содержащие 50 мол. % окиси железа (точки 4, 1, 2, 11, 3), а также составы, в которых отношение  $\text{NiO} : \text{ZnO} \simeq 3 : 7$  (точки 11, 12, 13, 24). Во всех остальных образцах, показанных на рис. 1, устанавливался только фазовый состав.

Максимально допустимая температура для синтеза образцов, содержащих более 50 мол. % окиси железа, устанавливалась обжигом их при различных температурах и одинаковом времени выдержки. При этом усвоение окиси железа контролировалось микроскопическим исследованием полированных шлифов, а отсутствие восстановительной реакции  $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2$  — химическим анализом, по содержанию закиси железа.

Таблица 1

№ точек на диаграмме	Состав в мол. %			Содержание закиси железа в весовых %					
	NiO	ZnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1100°	1130°	1150°	1180°	1200°	1230°
1	30	20	50	—	—	—	—	—	—
6	20	20	60	—	—	—	—	0,12	0,28
9	15	20	65	—	—	—	—	0,12	0,33
5	10	20	70	—	—	—	—	0,17	0,41
17	5	25	70	—	—	—	—	0,26	0,48

Данные табл. 1 показывают, что процесс термической диссоциации окиси железа в тройной системе протекает при более высокой темпе-

ратуре, нежели в бинарных системах (1). Микроскопическое и рентгенографическое исследования не содержащих закиси железа образцов однозначно показали, что составы 7, 4, 9, 6, 1, 20, 16, 2, 10, 11, 3, 15, 14, 12, 13, 32, 33 и 34 (рис. 1) представлены только одной кристаллической фазой, имеющей структуру шпинели. Формы разрезов, наблюдавшихся в полированных шлифах, позволяют заключить, что кристаллы имеют октаэдрический облик. Образцы 18, 5, 8, 19, 17 дали

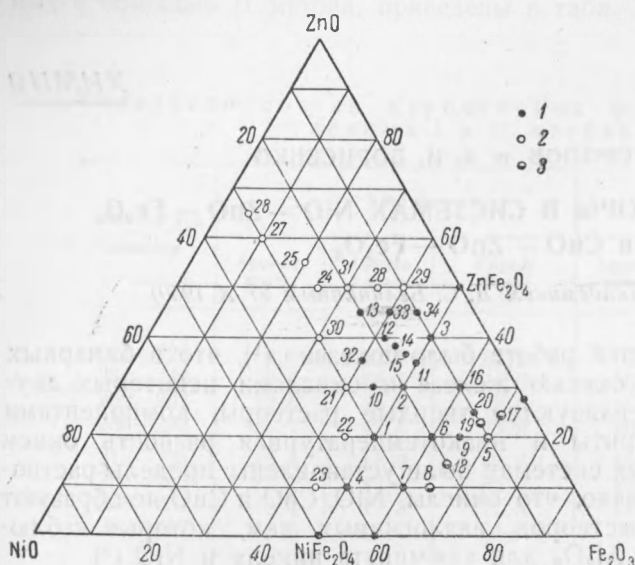


Рис. 1. Диаграмма системы  $\text{NiO}-\text{ZnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ . 1— твердый раствор, 2— смесь твердого раствора с оксидами двухвалентных металлов, 3— смесь твердого раствора с гематитом

рентгенограммы, на которых кроме линий шпинели присутствовали линии гематита. Образцы 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30 и 31 не дали мономинеральных образований даже после повторного обжига в течение 8 часов, проведенного после тщательного их растирания и брикетирования под давлением  $4000 \text{ кг/см}^2$ . На рентгенограммах образцов 24 и 25 обнаружены линии двух кристаллических фаз—шпинели и окиси цинка, и на рентгенограмме образца 27 найдены линии трех кристалли-

ческих фаз — шпинели, окиси цинка и закиси никеля.

Определение постоянных решетки для образцов 11, 12, 13 и 24 показало, что по мере увеличения количества растворенных в ферритах окислов двухвалентных металлов константа решетки уменьшается (см. табл. 2).

Наличие мономинеральных кристаллических фаз в составах 1, 2, 3, 4, 11 позволяет считать, что в системе  $\text{NiFe}_2\text{O}_4-\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  образуется непрерывный ряд твердых растворов, представляющих собой смешанные ферриты. Образующиеся здесь твердые растворы построены по типу твердых растворов I рода.

В системе  $\text{NiO}-\text{ZnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  реализуются твердые растворы предельных концентраций.

Компонентами твердых растворов в одной части системы являются смешанные ферриты и  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , в другой — смешанные ферриты и окислы двухвалентных металлов. Растворение  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в смешанных ферритах обусловлено диморфизмом окиси железа и близостью численных значений постоянной решетки для смешанного феррита и  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . При образовании твердых растворов, компонентами которых

Таблица 2

Константы решетки и пикнометрическая плотность смешанных ферритов и их твердых растворов

Образец	Постоянная решетки в Å*	Пикнометрическая плотность
11	8,405	5,320
12	8,392	5,302
13	8,380	5,281
24	8,355	—

\* Точность измерений  $\pm 0,003 \text{ Å}$ .

являются смешанные ферриты и окислы двухвалентных металлов, происходит взаимная диффузия катионов, приводящая к замещению трехвалентных катионов решетки шпинели двухвалентными катионами растворяющихся окислов. Для соблюдения электростатической нейтральности в структурах шпинели —  $AB_2O_4$  и окислов —  $AO$  необходимо, чтобы при взаимной диффузии катионов  $Bm \rightleftharpoons An$  сохранялось соотношение  $3n = 2m$ . Выход ионов железа из октаэдрических пустот элементарной ячейки шпинели ( $A_8B_{16}O_{32}$ ) в пустоты куба, составленного из восьми элементарных ячеек окисла двухвалентного металла ( $A_{32}O_{32}$ ), сопровождается

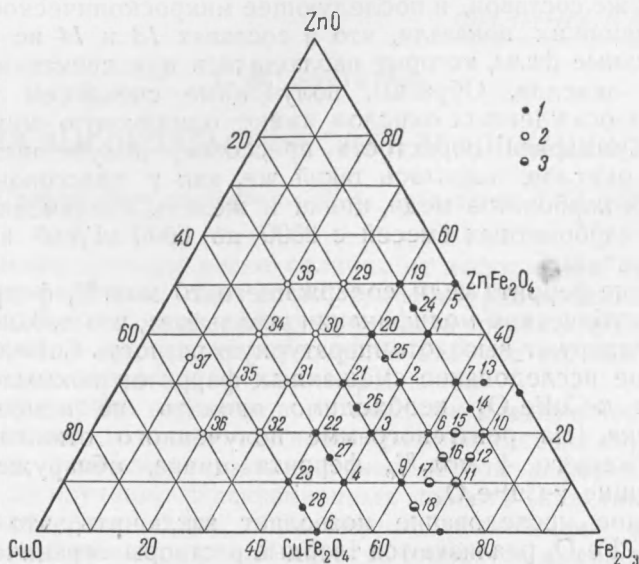


Рис. 2. Диаграмма системы  $CuO - ZnO - Fe_2O_3$ . 1—твердый раствор, 2—смесь твердого раствора и гематита, 3—смесь твердого раствора, окислов двухвалентных металлов и куприта

изменением координационного числа, что подтверждается уменьшением постоянной кристаллической решетки. Уменьшение постоянной решетки при одновременном уменьшении плотности твердого раствора (табл. 2) указывает на то, что процесс замещения сопровождается освобождением части узлов решетки от ионов растворителя, т. е. здесь реализуются структурные элементы, в которых дефекты находятся лишь в железной составляющей решетки. Обогащение твердого раствора окислами двухвалентных металлов приводит к увеличению дефектов (пустых мест) в железной составляющей решетки.

2. Исследованием бинарной системы окись меди — окись железа установлены пределы растворимости  $Fe_2O_3$  в феррите меди и показано, что высокотемпературная разновидность  $CuFe_2O_4$  не стабилизируется растворением в ней окиси железа (<sup>1</sup>).

Для установления области однородных фаз в тройной системе  $CuO - ZnO - Fe_2O_3$  нами были синтезированы и исследованы образцы, состав которых показан на рис. 2. Спекание смесей окислов, полученных совместным осаждением их из растворов хлоридов меди, цинка и железа, производилось в обычной атмосфере при температуре, не превышавшей  $1100^\circ$ , без применения закалки. Химическое исследование образцов показало, что в смесях с 1 по 28 включительно окислы меди и железа не подвергаются распаду при термообработке. Совокупностью данных микроскопического и рентгеновского исследований синтезированных образцов установлено, что составы 1, 2, 3, 4, 5, 7, 8,

9, 13, 14, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27 и 28 представлены одной фазой. На рентгенограммах этих образцов обнаруживаются линии чистой шпинели, состав которой соответствует смешанному ферриту. На рентгенограмме образца 6 обнаружены линии только  $\gamma\text{-CuFe}_2\text{O}_4$ . Образцы 10, 11, 12, 15, 16, 17 и 18 представлены смесью шпинели и гематита. В образцах с 29 по 37 включительно обнаруживаются четыре кристаллических фазы — смешанный феррит, окись меди, окись цинка и закись меди.

Спекание карбонатов меди, цинка и железа, взятых для получения образцов тех же составов, и последующее микроскопическое и рентгеновское изучение их показали, что в составах 13 и 14 не образуются мономинеральные фазы, которые наблюдались при спекании совместно осажденных окислов. Образцы, полученные спеканием карбонатов, и образцы из осажденных окислов имеют одинаковую механическую прочность. Суммарная пористость прессовок, полученных обжигом осажденных окислов, оказалась такой же, как у прессовок, полученных из смеси карбонатов меди, цинка и железа. Увеличение давления прессования карбонатных смесей с 3000 до 6000 кг/см<sup>2</sup> не изменяет пористости металла.

Образование феррита меди, содержащего 20 мол. % феррита цинка (точка 4), в кубической модификации показывает, что добавки феррита цинка стабилизируют высокотемпературную разность  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ . Рентгенографическое исследование смешанных ферритов показало, что для стабилизации  $\alpha\text{-CuFe}_2\text{O}_4$  необходимо вводить не менее 5 мол. % феррита цинка. На рентгенограмме полученного отжигом феррита меди, содержащего 4 мол. % феррита цинка, обнаружены линии, соответствующие  $\gamma\text{-CuFe}_2\text{O}_4$ .

Проведенное исследование позволяет заключить, что в системе  $\text{CuO} - \text{ZnO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$  реализуются твердые растворы ограниченных концентраций. Компонентами твердых растворов в одной части системы являются смешанные ферриты и окись железа, в другой — смешанные ферриты и окислы двухвалентных металлов. В системе  $\text{CuFe}_2\text{O}_4 - \text{ZnFe}_2\text{O}_4$  также реализуются твердые растворы. Применение закалки позволяет получить в этой системе твердые растворы неограниченных концентраций. В обычных же условиях синтеза (отжиг) наблюдается образование твердых растворов в пределах от 5 до 100 мол. % феррита цинка. Твердые растворы  $\text{CuFe}_2\text{O}_4 - \text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , содержащие менее 5 мол. % феррита цинка, распадаются с выделением свободных ферритов, причем феррит меди выделяется в низкотемпературной (тетрагональной) разновидности. Твердые растворы окиси железа в смешанных ферритах при отжиге не подвергаются распаду, как это наблюдалось для твердых растворов, образующихся в системе  $\text{CuO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$  (1).

В составах, богатых окисью меди, избыточная, не вошедшая в твердый раствор,  $\text{CuO}$  подвергается при 1100° распаду с образованием куприта.

Ленинградский технологический  
институт им. Ленсовета

Поступило  
25 X 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. А. Торопов и А. И. Борисенко, ДАН, 71, № 1 (1950). <sup>2</sup> W. O. Milligan and L. Merten, Journ. Phys. Chem., 6, 465 (1946). <sup>3</sup> Н. А. Торопов и А. И. Борисенко, ДАН, 63, № 6 (1948).