

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. А. ТОРОПОВ и А. И. БОРИСЕНКО

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ В СИСТЕМЕ $ZnO - Fe_2O_3$

(Представлено академиком И. В. Гребенцовым 30 XI 1951)

Важной составной частью оксидных магнитов является феррит цинка $ZnFe_2O_4$ — соединение, кристаллизующееся в структуре шпинели нормального типа (1). В сочетании с ферритами неупорядоченной шпинельной структуры феррит цинка дает материалы, обладающие замечательными магнитными и электрическими свойствами. Вследствие этого изучение реакции образования феррита цинка, а также природы кристаллических фаз, реализующихся в системе $ZnO - Fe_2O_3$, заслуженно привлекает внимание исследователей.

По данным Райшадхури (2), изучавшего продукты спекания смесей окислов цинка и железа, взятых в различном соотношении, в системе $ZnO - Fe_2O_3$ образуются соединения $ZnO \cdot Fe_2O_3$ и $2ZnO \cdot 3Fe_2O_3$, кристаллизующиеся, как показали рентгеновские исследования, в кубической системе.

Проводя термохимическое и рентгенографическое исследования продуктов реакции взаимодействия окиси цинка и окиси железа, Фрике и Дюр (3) установили, что образование феррита цинка начинается при 700° . В области образования феррита цинка, границы которой устанавливались рентгенографически, теплосодержание с повышением температуры обжига снижается медленнее, чем до и после этой области. Авторы полагают, что падение теплоты растворения, вызванное повышением температуры, обусловлено исправлением дефектов структуры.

Бергер (4) на основании данных рентгеноанализа показал, что феррит цинка растворяет значительные количества окиси железа. Кубическая симметрия твердого раствора сохраняется даже в том случае, когда ионы железа замещаются ионами цинка. Автор получил однородную фазу состава $Zn_{3,2}Fe_{19,2}O_{32}$, в элементарной ячейке которой 4,8 иона цинка замещены 3,2 ионами железа с числом дефектов (пустых мест), равным 1,6.

Применяя методы синтеза и исследования, изложенные в предыдущем нашем сообщении (5), мы подвергли изучению кристаллические фазы, образующиеся в системе $ZnO - Fe_2O_3$. Выявлено, что время, необходимое для завершения реакции образования феррита цинка из смеси состава $ZnO + Fe_2O_3$, резко сокращается при применении изотермических обжигов — кратковременного воздействия одной и той же температуры с тщательными промежуточными растираниями и прессованиями. Продолжительность реакции образования феррита цинка при 1100° из смеси состава $Zn + Fe_2O_3$ без промежуточного растирания составляет 19 час., с применением четырех промежуточных растираний и прессований 11,5 час. Максимально допустимая температура синтеза 1100° . Обжиг при более высоких температурах сопровождается образованием магнетита.

Микроскопическое исследование полированных шлифов, изготовленных из обожженных образцов, с применением травителей показало, что

среди них обнаруживаются мономинеральные материалы. Образцы состава $ZnO + Fe_2O_3$, $2ZnO + 3Fe_2O_3$, $ZnO + 2Fe_2O_3$ и $2ZnO + 5Fe_2O_3$ представлены одной светлосерой фазой. По мере перехода от состава $ZnO + Fe_2O_3$ к составу $2ZnO + 5Fe_2O_3$ наблюдается небольшое увеличение пористости. При травлении шлифов снижается интенсивность отражения света веществом и четко видны неправильные четырехугольники, квадраты и неправильные шестиугольники, представляющие собой срезы произвольно ориентированных октаэдров. Все другие составы дают пористые, трудно полирующиеся материалы, представленные двумя составляющими. По мере увеличения содержания окиси цинка и перехода от состава $3ZnO + 2Fe_2O_3$ к составу $3ZnO + Fe_2O_3$ пористость и уменьшение механической прочности образцов резко возрастают. Такое же падение механической прочности и увеличение пористости обнаруживают образцы с более высоким, чем в $2ZnO + 5Fe_2O_3$, содержанием окиси железа.

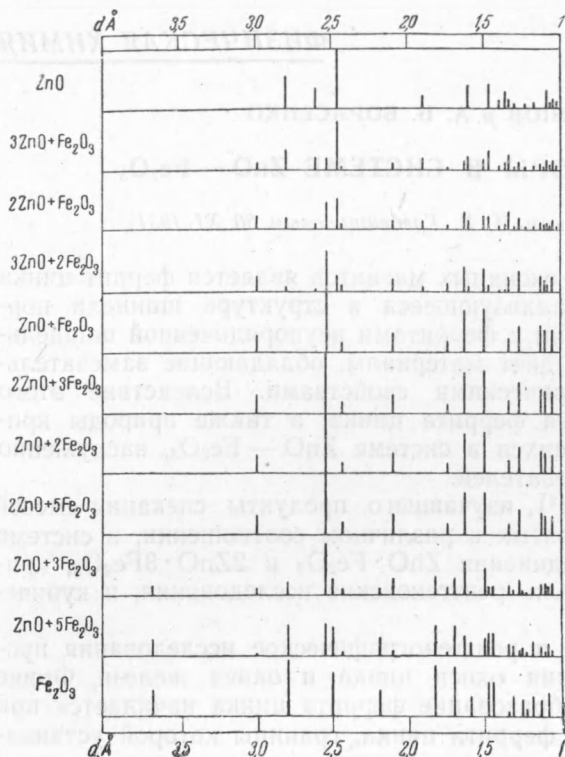


Рис. 1. Результаты рентгеновского исследования образцов, полученных спеканием при 1100°

Рентгенографическое исследование выполнено с помощью лучей $K_{\alpha, \beta}$ Fe в цилиндрических камерах с эффективным диаметром 57,3 мм. Рассмотрение диаграмм относительной интенсивности и положения линий (см. рис. 1) показывает, что шпинельная структура в чистом виде сохраняется, начиная от образца состава $ZnO + Fe_2O_3$ до $2ZnO + 5Fe_2O_3$ включительно. Во всех других образцах обнаруживается частичное присутствие шпинельной структуры. Образцы, содержащие окись цинка в количествах, больших эквимолекулярного, обнаруживают на рентгенограммах наличие линий, характерных для шпинельной структуры и окиси цинка; при этом интенсивность линий окиси цинка ($d/n = 2,81; 2,61; 2,46; 1,91$ и $1,474 \text{ \AA}$) возрастает по мере перехода от состава $3ZnO + 2Fe_2O_3$ к составам с более высоким содержанием окиси цинка. Свободная окись железа обнаруживается в образце состава $ZnO + 3Fe_2O_3$ и во всех других образцах с более высоким содержанием гематита. Интенсивность наиболее характерных для окиси железа линий ($d/n = 3,68; 2,69; 2,208$ и $1,84 \text{ \AA}$) возрастает по мере перехода к образцу состава $ZnO + 5Fe_2O_3$.

Сопоставление рентгенографических данных, полученных для синтезированного феррита цинка и для образца франклинита* (месторождения Нью-Джерси, США) показало, что синтезированный при 1100° феррит цинка является аналогом естественного минерала франклинита (см. табл. 1).

* Образец получен в Минералогическом музее им. А. П. Карпинского АН СССР.

Таблица 1

Найдено для				Справочные данные для $ZnFe_2O_4$ (*)	
$ZnFe_2O_4$, синтезированного при 1100°		франклинита месторождения Нью-Джерси			
d/n	l/l_0	d/n	l/l_0	d/n	l/l_0
2,990	4	2,959	4	2,970	3
2,538	10	2,530	10	2,530	10
2,443	2	2,420	1	2,430	1
2,107	4	2,100	3	2,100	2
1,723	2	1,716	1	1,710	1
1,625	7	1,617	6	1,610	4
1,490	7	1,485	6	1,484	4
1,334	3	1,330	2	1,327	2
1,286	5	1,285	4	1,782	3
1,125	5	1,127	4	1,122	3
1,096	4	1,100	2	1,093	2
1,053	4	1,055	2	1,049	2

Данные, полученные в результате применения микроскопического и рентгенографического методов исследования, согласуются между собой и позволяют характеризовать полученные 20-часовым спеканием составы следующим образом (см. табл. 2).

Таблица 2

Состав смеси	Содержание в вес. %		Характеристика
	ZnO	Fe_2O_3	
$3ZnO + Fe_2O_3$	60,46	39,54	Смесь феррита цинка и окиси цинка
$2ZnO + Fe_2O_3$	50,47	49,53	То же
$3ZnO + 2Fe_2O_3$	43,32	56,68	То же
$ZnO + Fe_2O_3$	33,76	66,24	Феррит цинка
$2ZnO + 3Fe_2O_3$	25,36	74,64	Твердый раствор гематита в феррите цинка
$ZnO + 2Fe_2O_3$	20,31	79,69	То же
$2ZnO + 5Fe_2O_3$	16,93	83,07	То же
$ZnO + 3Fe_2O_3$	14,52	85,48	Смесь твердого раствора и гематита
$ZnO + 4Fe_2O_3$	11,30	88,70	То же
$ZnO + 5Fe_2O_3$	9,25	90,75	То же

Следовательно, в системе окись цинка — окись железа в пределах концентрации Fe_2O_3 от 66,24 до 83,07 вес. % включительно при 1100° реализуется ряд твердых растворов. Составы, лежащие в границах однородности ферритной фазы, имеют шпинельную структуру и построены по типу твердых растворов II рода. Компонентами твердых растворов являются феррит цинка и низкотемпературная разновидность окиси железа $\gamma-Fe_2O_3$.

Описанное Райшадхури соединение $2ZnO \cdot 3Fe_2O_3$ (2) является не чем иным, как твердым раствором окиси железа в феррите цинка, состав которого находится в пределах однородности ферритной фазы.

Поступило
27 XI 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. J. Verwey and E. L. Heilman, Journ. Chem. Phys., 15, 4, 174 (1947). ² D. P. Rayschaudhuri, Ind. Journ. Phys., 9, 5, 417 (1935); 9, 5, 425 (1935). ³ R. Fricke u. W. Dür, Zs. Elektrochem., 45, 254 (1939). ⁴ S. V. Berger, Trans. Chalmers Univ. Technol. Gotenburg, Chem. Met. Ser., 1, 4, 14 (1948). ⁵ Н. А. Торопов и А. И. Борисенко, ДАН, 63, № 6 (1948). ⁶ J. D. Hanawalt, H. W. Rinn and L. K. Frevel, Ind. Eng. Chem. 10, 9, 457 (1938).