

Е. В. КУРЛИНА, В. Г. ПРОХВАТИЛОВ и И. Т. ШЕФТЕЛЬ

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

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 12 VII 1952)

В работе приводятся предварительные результаты структурного исследования системы $\text{CuO} - \text{Mn}_2\text{O}_3 - \text{O}_2$, не описанной в литературе.

Исследованные в системе $\text{CuO} - \text{Mn}_2\text{O}_3 - \text{O}_2$ составы приведены в табл. 1, в которой указаны также фактические и расчетные величины молекулярных отношений $\text{Cu}:\text{Mn}$ для изученных материалов.

Синтез смесей для рентгеноструктурного анализа осуществлялся способом совместного щелочного осаждения гидратов окиси меди и марганца из азотнокислых солей этих металлов. Тщательно промытые гидраты высушивались при 80° и порошок обжигался на воздухе в течение 2 час. при каждой изучаемой температуре. Увеличение продолжительности обжига свыше указанного времени не изменяет вида рентгенограммы. Методика изготовления образцов для микроскопического исследования по ряду соображений отличалась тем, что материалы исследовались не в порошке, а в виде спрессованных цилиндрических стержней весом 0,5 г, обожженных при $1000-1100^\circ$ в течение 30 мин. Выдержка при заданной температуре, контролируемой платиноплатинородиевой термопарой, производилась с точностью $\pm 10^\circ$. Данные табл. 1 свидетельствуют о хорошем совпадении фактического и расчетного состава материала.

Таблица 1

Фактический и расчетный химический состав исследованных материалов

№ составов	Молекулярн. отнош. $\text{CuO}:\text{Mn}_2\text{O}_3$, n %	Химический анализ составов, %			Расчетн. величина мол. отнош. $\text{Cu}:\text{Mn}$
		Cu, вес. %	Mn, вес. %	Мол. отнош. $\text{Cu}:\text{Mn}$	
1	100 : 0	79,2	—	—	—
2	99 : 1	78,4	2,0	33,8 : 1	33,3 : 1
3	95 : 5	—	—	—	6,33 : 1
4	90,9 : 9,1	66,88	17,8	3,33 : 1	3,33 : 1
5	80 : 20	32,09	49,9	1,35 : 1	1,33 : 1
6	75 : 25	43,20	37,78	1,00 : 1	1,00 : 1
7	70 : 30	38,42	41,23	0,80 : 1	0,78 : 1
8	66,7 : 33,3	32,35	42,49	0,66 : 1	0,67 : 1
9	65,5 : 34,5	31,23	43,47	0,62 : 1	0,63 : 1
10	63,7 : 36,3	29,00	44,78	0,56 : 1	0,57 : 1
11	60,3 : 39,7	26,56	46,05	0,50 : 1	0,50 : 1
12	55,6 : 44,4	24,40	50,10	0,42 : 1	0,42 : 1
13	50,0 : 50,0	20,66	52,82	0,34 : 1	0,33 : 1
14	47,3 : 52,7	—	—	—	0,3 : 1
15	42,8 : 57,2	16,16	56,50	0,25 : 1	0,25 : 1
16	33,3 : 66,7	12,40	60,80	0,17 : 1	0,17 : 1
17	20,0 : 80,0	6,06	66,53	0,08 : 1	0,08 : 1
18	9,1 : 90,9	2,7	69,07	0,03 : 1	0,03 : 1
19	5 : 95	0,8	71,03	0,01 : 1	0,015 : 1
20	1 : 99	Следы	71,08	—	0,003 : 1
21	0 : 100	—	72,0	—	—

Съемка рентгенограмм производилась в камерах типа Дебая, диаметром 57,3 мм, при помощи лучей $K_{\alpha, \beta}$ Fe, при напряжении 30 кв и токе 8 ма. Микроскопическое исследование проводилось в отраженном свете с иммерсией при увеличении 950 раз. После микроскопического изучения материал шлифов исследовался рентгенографически.

Рентгенографическое исследование порошков показало, что весь обследованный интервал температур от 500 до 1100° можно разбить на четыре группы: 500°, 550—800°, 850—950° и 1000—1100°, в каждой из которых структура материала определяется только его составом при условии соблюдения одного и того же режима охлаждения.

В первой температурной группе состав 21 является тетрагональной модификацией Mn_2O_3 . Начиная с состава 17, в материале образуется новая структура шпинельного типа, интенсивность которой возрастает по направлению к составу 11, при одновременном уменьшении интенсивности линий Mn_2O_3 . Состав 11 ($Cu:Mn = 1:2$) представляет собой мономинеральную фазу — химическое соединение $CuO \cdot Mn_2O_3$ или $Cu \cdot Mn_2O_4$, обладающее кубической гранцентрированной решеткой типа шпинели с параметром $a = 8,28 \text{ \AA}$.

Химическим анализом установлен состав данного соединения.

Найдено вес. %: Cu 26,56; Mn 46,05; активный кислород 6,7
CuMn₂O₄. Вычислено вес. %: Cu 26,77; Mn 46,26; активный кислород 6,79

При еще большем увеличении содержания окислов меди в материале образуется CuO , интенсивность которой увеличивается по направлению к составу 1 с одновременным уменьшением шпинели. Состав 1 является чистой окисью меди.

В первой, второй и третьей температурных группах по своей структуре различаются только составы, обладающие избытком окислов марганца по отношению к $CuMn_2O_4$ (21—12). В составах второй группы (температуре обжига 550—800°) свободные окислы марганца присутствуют в виде Mn_2O_3 кубической модификации. В составах третьей группы (температура обжига 850—950°) они переходят в Mn_3O_4 .

Четвертая группа (температура обжига 1000—1100°) отличается от третьей тем, что в составах, обладающих избытком окислов меди по отношению к $CuMn_2O_4$ (10—5), наряду со шпинелью, появляется новая фаза, интенсивность которой возрастает по направлению к составу 5, обладающая структурой не кубического типа, условно названной нами структурой β . Рентгенограмма состава 4 содержит уже линии структуры β и CuO . Интенсивность линий структуры шпинели и β в указанных составах зависит от режимов охлаждения их после обжига. Медленное охлаждение от 1000—1100° приводит к увеличению интенсивности шпинели и ослаблению структуры β . Происхождение и расшифровка структуры β должны явиться предметом дальнейшего исследования.

На рис. 1 приведены фотокопии некоторых наиболее характерных рентгенограмм. Рентгенографическое исследование составов 20—17, синтезированных при 1000—1100°, с помощью камер большой разрешающей способности обнаружило смещение линий Mn_3O_4 под большими углами отражения в сторону их увеличения, что свидетельствует об уменьшении параметров решетки Mn_3O_4 и, следовательно, об образовании твердых растворов.

Результаты микроскопического изучения структуры наиболее типичных образцов различного состава и их последующего рентгенографического исследования сведены в табл. 2. Описанные в табл. 2 цветные картины микроструктуры видны при рассмотрении шлифов под микроскопом с иммерсионным объективом. На рис. 2—4 приведены микрофотографии структур некоторых образцов, описанных в табл. 2.

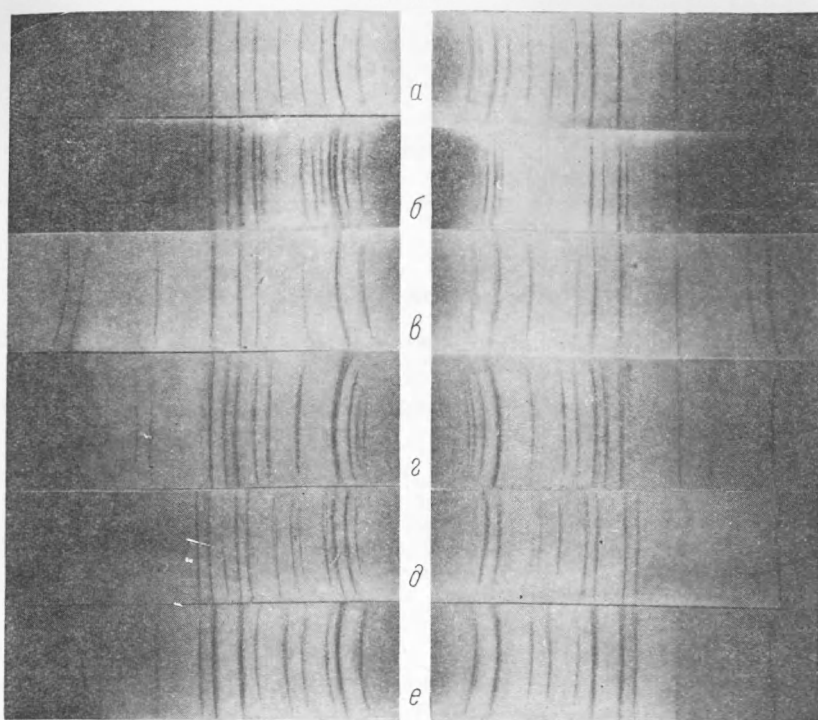


Рис. 1. Фотокопия рентгенограмм типичных составов в системе $\text{CuO} - \text{Mn}_2\text{O}_4 - \text{O}_2$: *a* — состав № 6, температура синтеза 750° , структуры шпинели CuMn_2O_4 и CuO ; *б* — состав № 6, температура синтеза 1000° , структура шпинели CuMn_2O_4 и структура β ; *в* — состав № 11, температура синтеза 1000° , структура шпинели CuMn_2O_4 ; *г* — состав № 15, температура синтеза 1000° , структура шпинели CuMn_2O_4 и Mn_2O_3 ; *д* — состав № 15 температура синтеза 750° , структуры шпинели CuMn_2O_4 и кубической формы Mn_2O_3 ; *е* — состав № 15, температура синтеза 500° , структуры шпинели CuMn_2O_4 и тетрагональной формы Mn_2O_3

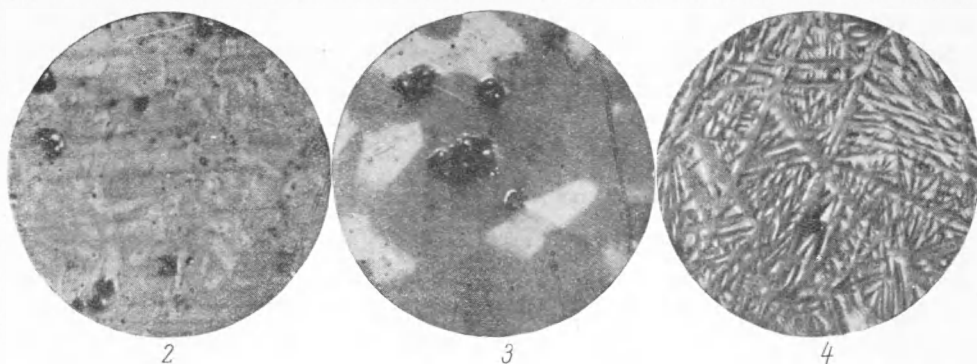


Рис. 2. Состав № 5. Две фазы. Основная — шпинель в виде сплошной темносерой фазы со светлосерыми включениями окиси меди неправильных очертаний. Черные включения — поры. Штрихи от полировки. $\times 950$

Рис. 3. Состав № 11. Две фазы. Основная фаза темносерого цвета — шпинель со светлыми включениями фазы со структурой β . Поры и штрихи от полировки. $\times 950$

Рис. 4. Состав № 15. Две фазы. Полосы твердого раствора шпинели в Mn_2O_4 , образующие подобие сетки. Отдельные включения шпинели в виде «островков» между полосами. Поры. $\times 950$

Результаты микроскопического и рентгенографического исследования образцов

№№ составов	Результаты микроскопического исследования	Результаты рентгенографического исследов.
5	Две фазы. Основная фаза оранжевого цвета с большим количеством отдельных, не имеющих резкой огранки включений, светлосерой фазы (рис. 2)	Интенсивная структура CuMn_2O_4 и CuO
7	Две фазы. Основная фаза светложелтого цвета с большим количеством резко ограненных оранжевых включений	Интенсивная структура β и CuMn_2O_4
11	Две фазы. Основная оранжевого цвета с отдельными включениями светложелтой фазы (рис. 3)	Интенсивная структура CuMn_2O_4 и слабые следы структуры β
15	Две фазы. Отдельные включения оранжевой фазы между перекрещивающимися наподобие сетки полосами желто-серой фазы (рис. 4)	CuMn_2O_4 и Mn_3O_4
17	Две фазы. Основная фаза желто-серого цвета с отдельными мелкими включениями оранжевой фазы	Mn_3O_4

Данные табл. 2 свидетельствуют о том, что светлосерая фаза представляет собой оксид меди, оранжевая фаза — шпинель CuMn_2O_4 , светложелтая фаза со структурой β и желто-серая — твердый раствор CuMn_2O_4 в Mn_3O_4 .

Из табл. 2 следует, что результаты микроскопического и рентгенографического исследования одних и тех же образцов находятся в хорошем соответствии друг с другом.

Сравнение данных табл. 2 и результатов рентгенографического исследования порошков указывает на то, что на участке системы «состав 4—11» материалы, синтезированные в различных условиях, имеют разные структуры. Состав 11, обожженный при $1000\text{—}1100^\circ$ в течение 30 мин., помимо шпинели, может содержать также небольшие количества фазы со структурой β . Составы 10—4, синтезированные в этих же условиях, могут иметь примесь CuO . Отмеченное различие, повидимому, связано со сравнительно малым временем обжига спеченных образцов, вследствие чего в материале полностью протекает реакция синтеза.

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что в системе $\text{Cu—Mn}_3\text{O}_4\text{—O}_2$ при всех температурах от 500 до 1100° образуется соединение CuMn_2O_4 , обладающее структурой шпинели.

При температурах синтеза $1000\text{—}1100^\circ$ в системе с увеличением содержания CuO сначала образуется твердый раствор CuMn_2O_4 (примерно до состава 17). Затем, по достижении его предельной концентрации, материал состоит из твердого раствора CuMn_2O_4 в Mn_3O_4 и шпинели (составы 17—11). Начиная с состава 11, характер гетерогенной системы меняется. На участке составов 11—4 она состоит из шпинели и фазы со структурой β . Участок системы составов 4—1, в котором основной составляющей является оксид меди, в данном исследовании подробно не изучался.

Авторы приносят свою искреннюю признательность доктору технических наук Н. Е. Филоненко и Б. Т. Коломийцу за обсуждение работы и ряд ценных советов.

Поступило
3 VI 1952