

УДК 541.165+549.731

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Академик АН УССР В. И. АРХАРОВ, В. И. БОГОСЛОВСКИЙ, В. П. ПАЩЕНКО

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФЕКТНОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ НЕРАВНОВЕСНЫХ ШПИНЕЛЬНЫХ ФАЗ

В процессе формирования сложных по составу фаз путем твердофазных химических реакций, как правило, возникают дефектные структуры. Вопрос о дефектности фаз представляет практический интерес ввиду существенного влияния типа дефектности на свойства материалов. В частности, этот вопрос имеет большое значение при исследовании механизма спекания окислов.

Объектом исследований в настоящей работе была выбрана фаза со структурой шпинели — никелевый феррит. Отношение количества атомов никеля к железу составляло 0,367. Смесь порошков окислов состава (в мольных долях) 0,423 NiO и 0,577 Fe₂O₃ предварительно отжигалась на воздухе при 900° С в течение 3 час. с последующим медленным охлаждением. Полученный ферритный порошок отжигался 4 часа при 1200° в атмосферах O₂, воздуха, CO₂, CO₂ + CO и Ar. Образцы отжигались в виде порошка и спрессованных таблеток. Затем они исследовались рентгенографически.

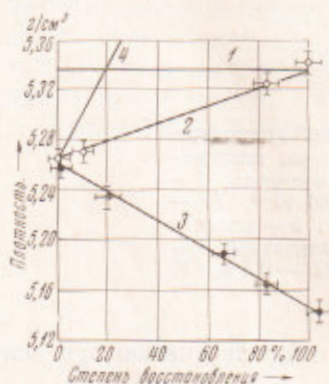


Рис. 1. Зависимость плотности образцов от степени восстановления

Эталоном служил магнетит с параметром решетки ($8,3970 \pm 0,0006$) А. Зная параметр и, следовательно, объем элементарной ячейки, можно рассчитать «рентгенографическую» плотность при том или ином предположении о характере дефектности кристаллической решетки. Сравнивая рентгенографическую плотность с непосредственно измеренной, можно выяснить наиболее вероятный вид дефектности в кристаллической решетке исследуемых образцов (¹⁻³). Ошибка в вычислении рентгенографической плотности не превышала $\pm 0,002$ г/см³. Непосредственные измерения плотности образцов проводились пикнометрическим методом (⁴) с точностью $\pm 0,007$ г/см³.

На рис. 1 приведена зависимость рентгенографической плотности от степени восстановления избыточного Fe₂O₃ над стехиометрическим составом никелевого феррита. Линии на рисунке соответствуют различным предположениям о характере дефектности. Точки представляют экспериментальные данные. За исходное состояние, соответствующее нулевой степени восстановления, нами принято наиболее окисленное состояние после 4-часового отжига при 1200° в кислороде (1 ат.) и медленного охлаждения.

Можно полагать, что в этом состоянии практически все ионы железа в образце являются трехвалентными. При этом образец может представлять собой либо двухфазную систему $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{NiFe}_2\text{O}_4$, либо же однофазный твердый раствор со структурой шпинели, имеющий вакансии в катионной подрешетке ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \text{NiFe}_2\text{O}_4$). В первом случае при отжиге в атмосферах с меньшим парциальным давлением кислорода возможна дис-

социация $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ до Fe_2O_4 с растворением последнего в стехиометрическом никелевом феррите. Для этого случая плотность образца рассчитывалась как суммарная рентгенографическая плотность обеих фаз с учетом их мольных долей. Параметры решетки твердых растворов никелевого феррита с магнетитом рассчитывались по правилу Вегарда. Параметр решетки стехиометрического никелевого феррита в наших опытах был равен 8,3380 Å, что согласуется с литературными данными (³). Плотность $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ принималась равной 5,240 г/см³ (⁶). Изменение плотности образца при этом представлено на рис. 1, 1. Во втором случае плотность образца совпадает с рентгенографической плотностью дефектного твердого раствора. Параметр его решетки рассчитывался также по правилу Вегарда, причем параметр решетки $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ был принят равным 8,3390 Å (⁷). Плотность максимально окисленного (исходного) состояния для второго случая значительно ниже, чем для первого. В ходе восстановления образца плотность увеличивается вследствие того, что по мере ухода кислорода, остающиеся металлические ионы, которые были связаны с ушедшими анионами, заполняют вакансии в катионной подрешетке. Изменение плотности образца при этом представлено на рис. 1, 2. За 100% восстановления мы принимали такое состояние, когда соотношение числа ионов ($\text{Fe}^{2+} + \text{Ni}^{2+}$), (Fe^{3+}) и (O^{2-}) соответствует соотношению их в твердом растворе магнетита в стехиометрическом никелевом феррите (с выбранным нами отношением концентраций Fe и Ni в исходной шихте). При этой степени восстановления плотности, рассчитанные для 1-го и 2-го случаев, естественно, совпадают. При проведении экспериментов степень восстановления определялась нами по относительной потере веса.

Отжиг в идентичных условиях образцов в виде порошков и в виде спрессованных таблеток приводил к существенно разным результатам. Для пикнометрически определенных плотностей порошковых образцов получены точки, нанесенные на рис. 1 в виде светлых кружков. Для таблеток измерение плотности производилось после их измельчения в порошок для исключения влияния пористости. При этом получены точки, нанесенные на рис. 1 в виде черных кружков. Каждая точка на графике представляет среднее не менее чем из трех независимых опытов. Видно, что в исходном (наиболее окисленном) состоянии пикнометрическая плотность порошковых образцов и таблеток практически одинакова и удовлетворительно согласуется с теоретически рассчитанной для случая твердого раствора $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \text{NiFe}_2\text{O}_4$. С этим согласуется отсутствие на рентгенограммах признаков наличия фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Это подтверждается также совпадением экспериментально измеренных параметров кристаллической решетки с принятыми в расчетах для прямой 2. Образцы в виде порошков, отожженные при прочих равных условиях в разных атмосферах и, следовательно, достигшие разных степеней восстановления, имеют плотности, удовлетворительно согласующиеся с линией 2. Таким образом, при отжиге порошков, в кристаллической решетке с увеличением степени восстановления уменьшается концентрация вакансий в катионной подрешетке исходного раствора. Совершенно иные результаты получены для образцов, отжигавшихся в виде таблеток. В этом случае значения пикнометрической плотности уменьшаются с возрастанием степени восстановления и хорошо ложатся на прямую 3 рис. 1*. Такой ход не может быть согласован ни с одним из двух рассмотренных выше предположений о природе дефектности решетки восстанавливаемого материала. Казалось бы, что снижение плотности можно объяснить, если предположить, что по мере восстановления шпинельная решетка феррита приближается к нормальной, что дает, как известно, увеличение параметра решетки (⁸). Однако значения пара-

* Крайняя правая точка у 3 соответствует степени восстановления, для которой концентрация двухвалентных катионов превышает значения для твердого раствора магнетита в стехиометрическом никелевом феррите.

метров хорошо согласуются с теоретическими их значениями для полностью обращенной решетки твердых растворов. Даже, если бы не происходило восстановления, одно только изменение степени обращенности шпинели, согласованное с экспериментально наблюдаемым изменением параметра решетки, дало бы максимальное уменьшение плотности лишь на $0,015 \text{ г/см}^3$, что явно недостаточно для объяснения экспериментальных результатов. Нами было также рассмотрено предположение, что исходный однофазный твердый раствор восстанавливается с выпадением фазы NiO. Однако суммарная плотность образца с учетом соотношения мольных долей фаз при этом должна резко возрастать с увеличением степени восстановления (рис. 1, 4), что также не согласуется с экспериментальными данными.

В качестве еще одного возможного предположения для объяснения аномально пониженного значения плотности образцов, отожженных в виде таблеток, следует рассмотреть влияние неравномерности состава в поликристаллическом монолитном материале. Неравномерность состава (в толще кристаллитов и в межкуристаллитных сочленениях) может вызвать такую неравномерность плотности, которая приведет к снижению средней (измеряемой) плотности вещества. Между тем расчеты показывают, что даже при ширине межкуристаллитных сочленений $100\text{--}200 \text{ \AA}$ плотность в них для наших образцов должна была быть сниженной на $(35\text{--}20\%)$. Чтобы наиболее прямым путем выяснить вопрос о применимости данной гипотезы для объяснения наблюдаемого понижения плотности, таблетки, отожженные в атмосфере CO_2 , измельчались в порошок и повторно отжигались в той же атмосфере в аналогичных условиях. При этом не наблюдалось изменения ни параметра решетки, ни пикнометрической плотности. Это указывает на то, что искажения кристаллической решетки образцов, приводящие к понижению плотности, не связаны с межкуристаллитными границами и являются весьма устойчивыми.

Поскольку ни одна из рассмотренных гипотез не может объяснить пониженной плотности, мы считаем возможным выдвинуть следующее предположение. В отличие от гипотез, в которых рассматривается существование дефектов только в катионной подрешетке, мы предположили, что при высокотемпературном отжиге таблеток в восстановительных условиях уход кислорода из кристаллической решетки дефектного по катионной подрешетке твердого раствора ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \text{NiFe}_2\text{O}_4$) сопровождается образованием вакансий и в анионной подрешетке. Расчет показывает, что для образцов, спеченных в смеси $\text{CO}_2 - 8\% \text{ CO}$ и медленно охлажденных, концентрация таких вакансий должна составлять $6,7\%$. В этом случае в процессе восстановления будет происходить уменьшение молекулярного веса феррита на величину, равную количеству кислорода, ушедшего из решетки. Параметр кристаллической решетки при этом увеличивается вследствие перехода трехвалентных ионов железа в двухвалентные. Изменение плотности в зависимости от степени восстановления для этого предположения хорошо согласуется с кривой 3 рис. 1. Если полагать, что дефекты в обеих подрешетках являются равномерно распределенными точечными, то трудно, при столь высокой их концентрации, объяснить их большую устойчивость. Поэтому наиболее вероятным, по нашему мнению, объяснением уменьшения пикнометрической плотности с увеличением степени восстановления является следующее. В кристаллах, содержащих вакансии в катионной подрешетке, уход кислорода из решетки сопровождается искажением с образованием своего рода кластеров, обладающих большей устойчивостью, чем равномерно распределенные точечные дефекты. Молекулярный вес при этом, так же как и при образовании вакансий в анионной подрешетке, уменьшается, а параметр решетки увеличивается. Иными словами, кристалл с пониженной плотностью содержит полумикроскопические искаженные области и по составу он эквивалентен кристал-

ду, содержащему точечные дефекты как в катионной, так и в анионной подрешетках.

Таким образом, в настоящей работе выявлена сложного типа дефектность, которая может наблюдаться и в других случаях неравновесных условий при незавершенных твердофазных реакциях.

Донецкий физико-технический институт
Академии наук УССР

Поступило
20 II 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ E. R. Jette, F. Foote, *Trans. AIME*, **105**, 276 (1933). ² G. Hägg, *Zs. Phys. Chem.*, **В 29**, 65 (1935). ³ В. Н. Богословский, В. П. Пашенко, Н. М. Стафеева, *Сборн. статей Физика твердого тела*, Харьков, 1970. ⁴ В. Н. Богословский, Е. Г. Коссе, В. П. Пашенко, *Сборн. статей, Физика твердого тела*, Харьков, 1970. ⁵ Ж. Бляссе, *Кристаллохимия феррошпиделей*, М., 1968. ⁶ В. Т. М. Willis, H. P. Rooskby, *Proc. Phys. Soc.*, **В 65**, 950 (1952). ⁷ G. Hägg, *Zs. Phys. Chem.*, **В 29**, 95 (1935). ⁸ E. J. W. Verwey, E. C. Heilmann, *J. Chem. Phys.*, **15**, 174 (1947).