

А. А. ЩЕПЕТКИН, М. А. ЗИНОВИК, член-корреспондент АН СССР Г. И. ЧУФАРОВ

К ОПРЕДЕЛЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ
СВОЙСТВО — СОСТАВ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ТВЕРДЫХ
РАСТВОРАХ ОКИСЛОВ МЕТАЛЛОВ

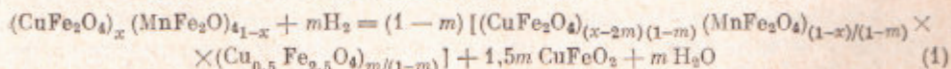
Изыскание новых неорганических материалов, обладающих одновременно комплексом необходимых для практики свойств, требует изучения все более сложных композиций твердых растворов окислов металлов. Однако до настоящего времени для трех- и более компонентных твердых растворов окислов о зависимости свойство — состав накоплено ограниченное количество сведений, что обусловлено трудоемкостью приготовления значительного количества однофазных образцов различного состава.

В настоящей работе предлагается метод получения информации о зависимости свойство — состав в широком интервале концентраций на основе изучения процесса восстановления (диссоциации) ограниченного количества исходных образцов. Действительно, последовательно отнимая от исследуемого твердого раствора кислород, например, при помощи высокотемпературного восстановления газовыми смесями $H_2 + H_2O$, $CO + CO_2$ и т. п. в равновесных условиях⁽¹⁾, и измеряя на каждой стадии требуемое свойство продукта восстановления (диссоциации), можно изучить некоторый интервал концентраций в соответствующем концентрационном треугольнике, используя один исходный образец.

Проиллюстрируем особенности метода на примере результатов изучения концентрационных зависимостей параметра кристаллической решетки (a) в трехкомпонентных системах твердых растворов окислов $CuFe_2O_4 - MnFe_2O_4 - Cu_{0,5}Fe_{2,5}O_4$, $Cu_{0,5}Fe_{2,5}O_4 - MnFe_2O_4 - Fe_3O_4$, $CuFe_2O_4 - MnFe_2O_4 - Mn_2O_3$, которые представляют интерес в практическом отношении как магнитные материалы⁽²⁾, и зависимости $a(C)$, в которых ранее не исследовались.

В системе $CuFe_2O_4 - MnFe_2O_4 - Cu_{0,5}Fe_{2,5}O_4$ исходными образцами являлись двухкомпонентные твердые растворы $(CuFe_2O_4)_x(MnFe_2O_4)_{1-x}$. Условия их синтеза приведены в⁽³⁾. Отнятие кислорода осуществлялось смесью $H_2 + H_2O$ при $800^\circ C$ в вакуумной аппаратуре по методике⁽⁴⁾. Рентгенографический анализ твердых продуктов на разных стадиях диссоциации проводили так же, как в⁽⁵⁾.

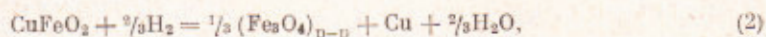
По данным рентгенографического анализа вначале процесс диссоциации можно представить следующим уравнением:



(m — величина, характеризующая количество отнятого кислорода), в котором в правой части показаны продукты диссоциации — шпинельные твердые растворы переменного состава и ромбоэдрическая фаза $CuFeO_2$ постоянного состава. Зная m (по потере в весе исходного образца или расходу водорода), легко вычислить по (1) составы шпинельных твердых растворов на любой стадии диссоциации.

Изменение составов шпинельных твердых растворов по мере диссоциации для трех исходных образцов, отвечающих $x = 0,8$; $0,5$; $0,2$ представлено на рис. 1 (линии 1—1а, 2—2а, 3—2а). Так как продукт диссоциа

— фаза постоянного состава, то фигуративная точка, изображающая состав трехкомпонентной шпинели, перемещается по прямым линиям в концентрационном треугольнике $\text{CuFe}_2\text{O}_4 - \text{MnFe}_2\text{O}_4 - \text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$. Дальнейшее отнятие кислорода приводит к диссоциации CuFe_2O_4 из (1) по схеме:



а магнетит, уходящий в шпинельный твердый раствор, изменяет состав последнего по линиям $1a - 1b$, $2a - 2b$, $3a - 3b$ уже в концентрационном треугольнике $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4 - \text{MnFe}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_3\text{O}_4$. Аналогичным образом дис-

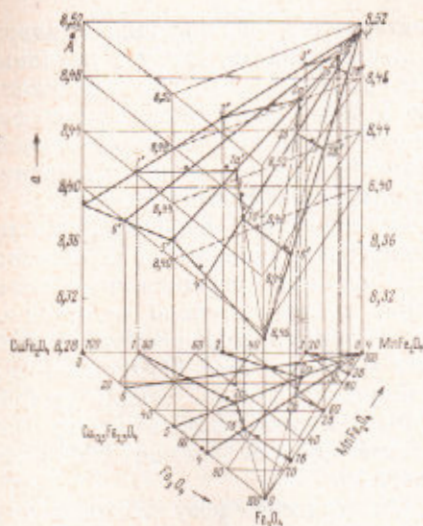


Рис. 1

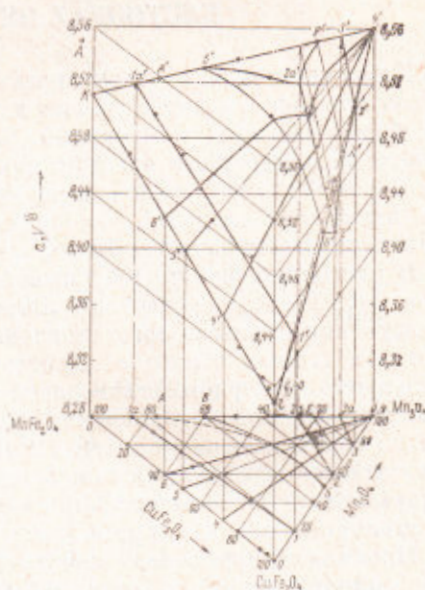
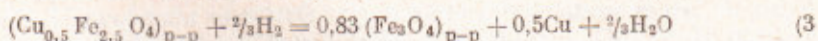


Рис. 2

Рис. 1. Изменение параметра кристаллической решетки от состава твердых растворов $\text{MnFe}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ и $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4 - \text{MnFe}_2\text{O}_4 - \text{CuFe}_2\text{O}_4$.

Рис. 2. Изменение параметра кристаллической решетки от состава твердых растворов $\text{MnFe}_2\text{O}_4 - \text{Mn}_2\text{O}_4 - \text{CuFe}_2\text{O}_4$.

социация компонента $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ при дальнейшем течении процесса



приводит к изменению состава шпинельных растворов по линиям $1b - 1a$, $2b - 2a$, $3b - 3a$ (рис. 1).

Параметры кристаллической решетки шпинельных твердых растворов, измеренные на разных стадиях диссоциации, также представлены на рис. 1 с помощью пространственной диаграммы, в которой каждому компоненту соответствует своя вертикальная ось. Таким образом, для сечений $1-1a$, $2-2a$, $3-3a$ получены сечения $1'-1'a$, $2'-2'a$, $3'-3'a$ соответственно. Параметры кристаллической решетки изменяются с составом в пределах точности измерений по аддитивному закону:

$$a(A) = 8,511 C_1 + 8,389 C_2 + 8,414(1 - C_1 - C_2) \quad (4)$$

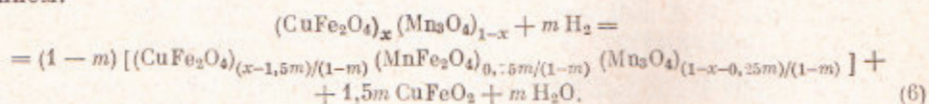
в концентрационном треугольнике $\text{CuFe}_2\text{O}_4 - \text{MnFe}_2\text{O}_4 - \text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ и

$$a(A) = 8,511 C_1 + 8,395 C_2 + 8,414(1 - C_1 - C_2) \quad (5)$$

в концентрационном треугольнике $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4 - \text{MnFe}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_3\text{O}_4$. Здесь C_1 , C_2 , C_3 — концентрации марганцевого, медного ферритов и магнетита в соответствующих треугольниках.

Непосредственным синтезом из окислов CuO , MnO , Fe_2O_3 были получены дополнительные зависимости $a(C)$ в сечениях 4-4, 4-5, 4-6. Они подтверждают уравнения (4) и (5), а следовательно, и метод последовательного отнятия кислорода.

Результаты изучения системы $\text{CuFe}_2\text{O}_4 - \text{MnFe}_2\text{O}_4 - \text{Mn}_3\text{O}_4$ представлены на рис. 2. Исходными образцами являлись твердые растворы $(\text{CuFe}_2\text{O}_4)_x(\text{Mn}_3\text{O}_4)_{1-x}$. Отнятие кислорода здесь можно представить уравнением:



Составы шпинельных твердых растворов для $x = 0,8; 0,4; 0,2$ изменяются соответственно по сечениям 1-1а, 2-2а, 3-3а (рис. 2). Дополнительно синтезировались из окислов образцы в сечениях 4-4, 4-5, 4-6. Параметры кристаллической решетки, измеренные для всех сечений, показаны на рис. 2 соответственно линиям 1'-1'а, 2'-2'а, 3'-3'а, 4'-4', 4'-5', 4'-6'. Линия АВ разделяет концентрационный треугольник на две части, в одной из которых ($\text{MnFe}_2\text{O}_4 - A - B - \text{CuFe}_2\text{O}_4$) окислы имеют кубическую структуру, а в другой ($A - B - \text{Mn}_3\text{O}_4$) — тетрагональную. В последнем случае на рис. 2 нанесена величина «среднего» параметра, найденного как $v^{1/2} = \sqrt[3]{a^2c}$ (a, c — длина ребер элементарной ячейки тетрагональной фазы). В бинарной системе $(\text{CuFe}_2\text{O}_4)_x(\text{Mn}_3\text{O}_4)_{1-x}$ этот переход имеет место, начиная с $x = 0,5$. Значения $v^{1/2}$ испытывают отрицательное отклонение от соответствующих линейных зависимостей, которое сохраняется на всем сечении 2'-2'а. Область составов с отрицательным отклонением $v^{1/2}$ ограничена линиями ВВДГ. Для остальных частей треугольника параметры кристаллической решетки меняются с составом по уравнениям:

$$a(A) = 8,511 C_1 + 8,389 C_2 + 8,534(1 - C_1 - C_2) \quad (7)$$

в плоскости $kl2''$ пространственной диаграммы и

$$a, v^{1/2}(\text{Å}) = 8,511 C_1 + 8,360 C_2 + 8,560(1 - C_1 - C_2) \quad (8)$$

в плоскости $k4'2''$. Здесь $C_1 - C_2$ — концентрации марганцевого и медного феррита соответственно.

Таким образом, методом последовательного отнятия кислорода в равновесных условиях установлена полная взаимная растворимость компонентов в твердых растворах $\text{CuFe}_2\text{O}_4 - \text{MnFe}_2\text{O}_4 - \text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$, $\text{MnFe}_2\text{O}_4 - \text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{CuFe}_2\text{O}_4 - \text{MnFe}_2\text{O}_4 - \text{Mn}_3\text{O}_4$.

Следует отметить, что результаты, получаемые этим методом, относятся к образцам, расположенным на низкоокислородной границе их областей гомогенности (в равновесии с низшими окислами — продуктами диссоциации), что облегчает их дальнейшее использование. Кроме того, в этом случае одновременно устанавливаются и термодинамические условия существования твердых растворов (парциальное давление кислорода в газовой фазе).

Аналогичным образом могут быть исследованы и другие свойства, например температура Кюри, магнитные моменты насыщения и т. п. трех и более компонентных твердых растворов окислов металлов.

Институт металлургии
Уральского филиала Академии наук СССР
Свердловск

Поступило
10 IV 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Щепеткин, В. Н. Богословский, Г. И. Чуфаров, ЖНХ, 12, 2008 (1967). ² R. S. Weisz, D. L. Brown, J. Appl. Phys. Suppl., 31, № 5, 269 (1961). ³ М. А. Зиновик, А. А. Щепеткин, Г. И. Чуфаров, ДАН, 187, 1304 (1969). ⁴ А. Г. Залазинский, В. Ф. Балакирев и др., ЖНХ, 14, 624 (1969). ⁵ А. А. Щепеткин, Р. Г. Захаров и др., ДАН, 184, 112 (1969).