

И. Н. ДУБРОВИНА, Р. Г. ЗАХАРОВ, А. А. ЩЕПЕТКИН,
член-корреспондент АН СССР Г. И. ЧУФАРОВ

**СИНТЕЗ ШПИНЕЛЬНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
В СИСТЕМЕ Co — Fe — Ti — O И НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ
ИХ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ**

В системе Co — Fe — Ti — O возможно существование шпинельных окислов двух типов: ферритов (2—3 шпинели) и ортотитанатов (4—2 шпинели). Их взаимное расположение представлено концентрационным фазовым треугольником, в вершинах которого размещаются Co_3O_4 , Fe_3O_4 и $3TiO + 1/2O_2$ (рис. 1).

Исследования твердых растворов ортотитанатов с ферритами в данной системе осложнено, во-первых, тем, что для синтеза окислов Me_2TiO_4 необходимы относительно высокие температуры, при которых становится возможной диссоциация окислов $MeFe_2O_4$. Вторая трудность заключается в большом различии (на несколько порядков) равновесных давлений кислорода при диссоциации отдельных компонентов твердых растворов. Существенной особенностью является и нестехиометрия феррита кобальта (1) и ортотитаната кобальта (2), которая сохраняется и в твердых растворах с их участием. Отмеченные трудности, в частности, и объясняют практическое отсутствие в литературе сведений об условиях синтеза и взаимной растворимости шпинельных окислов в системе Co — Fe — Ti — O. Этому вопросу посвящена настоящая работа.

Синтез проводили по керамической технологии (3). Исходные окислы, взятые в стехиометрическом соотношении, перемешивали в течение 8 час. в шаровых мельницах вместе с этиловым спиртом, затем высушивали, прессовали, подвергали обжигу при условиях, указанных в табл. 1. Чистый

Таблица 1

Условия синтеза шпинельных твердых растворов в системе Co — Fe — Ti — O

Твердые растворы	Исходные компоненты	Составы	Атмосфера, %	Режим термообработки		Параметры решеток, Å
				т-ра, °C	время, час	
$(TiO_2)_c \cdot (Fe_2TiO_4)_{1-c}$	CoO (в виде Co_2O_3); $Fe_2O_3 + Fe$; TiO_2	c = 0 c = 0,2 c = 0,4 c = 0,6 c = 0,8 c = 1,0	80 CO + 20 CO_2 50 CO + 50 CO_2 25 CO + 75 CO_2 20 CO + 80 CO_2 15 CO + 85 CO_2 CO_2	1200	20	8,535 8,457
$(Fe_2TiO_4)_c \cdot (CoFe_2O_4)_{1-c}$	CoO (в виде Co_2O_3); $Fe_2O_3 + Fe$; TiO_2	c = 0 c = 0,2 c = 0,4 c = 0,6 c = 0,8	Кислород CO_2 CO_2 15 CO + 85 CO_2 26 CO + 74 CO_2	1200	20	8,385 8,535
$(Co_2TiO_4)_c \cdot (Fe_3O_4)_{1-c}$	CoO (в виде $CoCO_3$); TiO_2 ; Fe_3O_4	c = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0	CO_2	1100—1200	10—20	8,395 8,457
$(Fe_2TiO_4)_c \cdot (CoFe_2O_4)_{1-c}$	CoO (в виде $CoCO_3$); TiO_2 ; Fe_2O_3	c = 0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8; 1	Воздух	1100—1200	10—20	8,392 8,445
$(Co_2TiO_4)_c \cdot (Co_3O_4)_{1-c}$	CoO (в виде Co_3O_4); Co_2O_3 ; TiO_2	c = 1,0 c = 0,8	CO_2 Кислород	1200—1000	20 7	8,088 8,457
$(Fe_2TiO_4)_c \cdot (Co_3O_4)_{1-c}$	$Fe_2O_3 + Fe$; TiO_2 ; Co_3O_4 (в виде Co_2O_3)	c = 0,4 c = 0,5 c = 0,6 c = 0,8 c = 1,0	Кислород Воздух CO_2 15 CO + 85 CO_2 80 CO + 20 CO_2	1000—900 1200	7—60 20	8,088 8,535

магнетит получали разложением оксалата железа при 600° С в атмосфере углекислого газа. После обжига все образцы закаливали в воду. Для контроля за однофазностью образцов применялся рентгенографический анализ (съемка в камере РКД на аппарате УРС-55 в Fe K_α-излучении). Параметры кристаллической решетки определялись с точностью ±0,005 Å экстраполяцией по cos² θ.

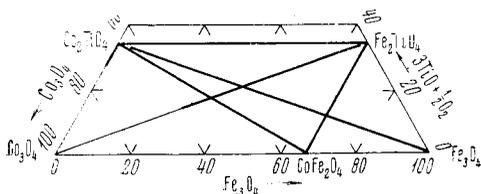


Рис. 1. Положение шпинельных оксидов в системе Co — Fe — Ti — O

Результаты обжигов показали, что имеет место неограниченная взаимная растворимость компонентов в твердых растворах ортотитаната кобальта с ульвошиннелем — Fe₂TiO₄, с ферритами кобальта и железа, а также ульвошиннели с ферритом кобальта. Твердые растворы, содержащие Co₃O₄, для которого равновесное давление кислорода при 1200° составляет 20 атм (*), удалось синтезировать лишь в ограниченном интервале концентраций: (Fe₂TiO₄)_c(Co₃O₄)_{1-c} при c ≥ 0,4, а (Co₂TiO₄)_c(Co₃O₄)_{1-c} при c ≥ 0,8.

На рис. 2 показано изменение парциального давления кислорода в атмосфере обжига (lg P_{O₂} (атм)), соответствующего однофазному состоя-

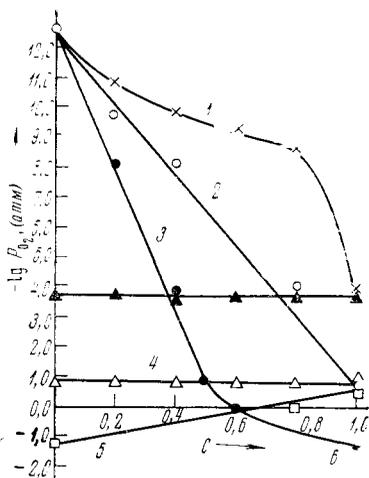


Рис. 2

Рис. 3. Изменение параметров кристаллической решетки от состава твердых растворов. Обозначения те же, что на рис. 2. 1—6 — эксперимент, 1'—6' — расчет

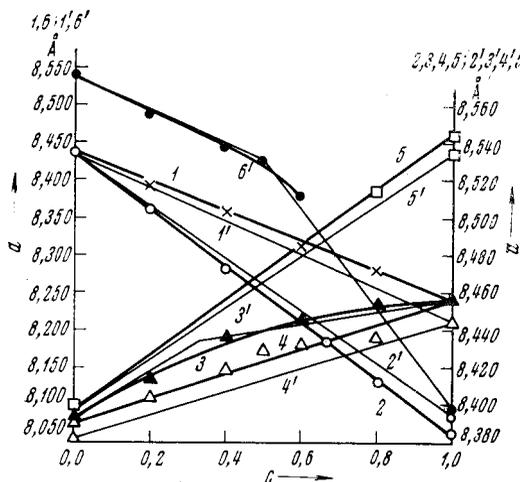


Рис. 3

нию образцов от состава твердых растворов. В системах, содержащих феррит или ортотитанат кобальта при более высоких парциальных давлениях кислорода (в области, расположенной под кривыми 1—4) наряду со шпинельной фазой обнаруживается ромбоэдрическая фаза Me₂O₃, а при низких (над кривыми 1—4) — металлическая фаза. При синтезе твердых растворов, содержащих Co₃O₄, в области повышенных давлений кислорода (ниже кривых 5 и 6) в качестве дополнительной фазы присутствует Co₃O₄, а в области низких давлений — закись кобальта.

Таким образом, в реакциях шпинелеобразования в данном случае существенная роль принадлежит окислительно-восстановительным процессам с участием газовой фазы.

На рис. 3 представлены концентрационные зависимости параметров

кристаллической решетки для синтезированных твердых растворов. Для всех систем, исключая расположенные на диагональных разрезах в концентрационном треугольнике на рис. 1 (кривые 6 и 3, рис. 3), найдена линейная зависимость параметра кристаллической решетки от состава (кривые 1, 2, 4). Считая параметр меняющимся аддитивно с концентрацией раствора и учитывая различие в параметрах кристаллической решетки Co_2TiO_4 и CoFe_2O_4 с различной дефектностью (см. табл. 1), можно представить для каждой серии этих твердых растворов ход параметра двумя прямыми. Так, прямая 1' соответствует твердым растворам $(\text{Co}_2\text{TiO}_4)_c \cdot (\text{Fe}_2\text{TiO}_4)_{1-c}$ с избытком кислорода; 2' — растворам $(\text{Fe}_2\text{TiO}_4)_c (\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{1-c}$ с недостатком кислорода; 4' — раствором $(\text{Co}_2\text{TiO}_4)_c (\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{1-c}$ с избытком кислорода. Отсюда видно, что растворы между ортотитанатами кобальта и железа (кривая 1), а также ортотитаната кобальта с Co_3O_4 (5) получены на низкокислородной границе их области гомогенности, а растворы ортотитаната железа с ферритом кобальта, содержащие >60 мол. % CoFe_2O_4 (2) — на высококислородной границе. В системе $(\text{Co}_2\text{TiO}_4)_c \cdot (\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{1-c}$ часть составов находится на низкокислородной границе ($c < 0,8$, кривая 4), а часть на высококислородной ($c \geq 0,8$, кривая 5).

Поведение параметра кристаллической решетки в системах $\text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{Co}_3\text{O}_4$ (кривая 6) и $\text{Co}_2\text{TiO}_4 - \text{Fe}_3\text{O}_4$ (кривая 3) можно объяснить, используя трехкомпонентное представление этих твердых растворов, развитое нами в (5, 6),

$$(\text{Co}_2\text{TiO}_4)_c (\text{Fe}_3\text{O}_4)_{1-c} = (\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{1-c} (\text{Co}_2\text{TiO}_4)_{(3c-1)/2} (\text{Fe}_2\text{TiO}_4)_{1-c/2} \quad (1)$$

в интервале $1/3 \leq c \leq 1$;

$$(\text{Co}_2\text{TiO}_4)_c (\text{Fe}_3\text{O}_4)_{1-c} = (\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{2c} (\text{Fe}_2\text{TiO}_4)_c (\text{Fe}_3\text{O}_4)_{1-3c} \quad (2)$$

в интервале $0 \leq c \leq 1/3$.

Кривая 3', рассчитанная по формулам (1) и (2) с использованием значений параметров кристаллической решетки чистых компонентов в пределах точности измерений, близка к экспериментальной кривой 3.

Как видно из рис. 1, твердые растворы между ульвошпинелью и Co_3O_4 могут быть представлены в виде:

$$(\text{Fe}_2\text{TiO}_4)_c (\text{Co}_3\text{O}_4)_{1-c} = (\text{Co}_2\text{TiO}_4)_{1-c} (\text{Fe}_2\text{TiO}_4)_{2c-1} (\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{1-c} \quad (3)$$

при $0,5 \leq c \leq 1,0$;

$$(\text{Fe}_2\text{TiO}_4)_c (\text{Co}_3\text{O}_4)_{1-c} = (\text{Co}_2\text{TiO}_4)_c (\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{1-c} (\text{Co}_3\text{O}_4)_{1-2c} \quad (4)$$

при $0 \leq c \leq 0,5$.

Кривая 6 (рис. 3) до $c = 0,5$ практически совпадает с кривой 6', рассчитанной по (3). Экспериментально подтвердить формулу (4) не удалось по указанной выше причине. Наилучшее согласие между наблюдаемыми и расчетными параметрами имеет место при использовании параметров ортотитаната и феррита кобальта, отвечающих низкокислородной границе; поэтому обе серии твердых растворов $(\text{Co}_2\text{TiO}_4 - \text{Fe}_3\text{O}_4)$ и $(\text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{Co}_3\text{O}_4)$ следует отнести к низкокислородной границе области гомогенности.

Таким образом, найдены условия синтеза, пределы взаимной растворимости компонентов твердых растворов окислов шпинельного типа в системе $\text{Co} - \text{Fe} - \text{Ti} - \text{O}$ и определена принадлежность полученных соединений к определенной границе области их гомогенности.

Институт металлургии
Уральского научного центра
Академии наук СССР
Свердловск

Поступило
27 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Iida Shuichi, H. Sekizawa, J. Aiyama, J. Phys. Soc. Japan, **13**, 58 (1958). ² А. А. Щепеткин, Р. Г. Захаров и др., Кристаллография, **14**, 389 (1969). ³ Л. И. Рабкин, С. А. Соскин, Б. Ш. Эпштейн, Технология ферритов, М.—Л., 1962. ⁴ В. D. Roiter, A. Paladino, J. Am. Ceram. Soc., **45**, № 3, 128 (1962). ⁵ А. А. Щепеткин, Г. И. Чуфаров, ДАН, **193**, 609 (1970). ⁶ А. А. Щепеткин, В. И. Двинин и др., Неорганические материалы, **6**, 1470 (1970).