## ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.С. КУРНАКОВА АН СССР

А.Г. РОЗАНОВ
Исследование фазовых равновесий в системе Мп-Fe-О
в ферритной области

## АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

Научный руководитель кандидат химических наук, доцент Т.И.БУЛГАКОВА

Просим Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации А.Г. Розанова, принять участие в заседании Ученого совета или прислать свои отзывы.

0 дне и времени защиты за IO дней будет опубликовано в газете "Вечерняя Москва".

предварительно защита на	ізначена _ 1967 г.
Дата отправки реферата "	nc1967r.
Ученый секретарь	
Кандидат химических наук	/М.А.Глушкова/

Работа выполнена на Химическом факультете Московского Университета и в Институте океанологии АН СССР.

Развитие современной техники вызвало необходимость применения новых материалов, свойства которых должны отвечать новым требованиям. Развитие высокочастотной техники в значительной степени связано с применением магнитных полупроводников - ферритов, обладающих свойствами ферромагнетиков, полупроводников и диэлектриков. Столь ценное сочетание свойств определило многочисленные применения ферритов в условиях, где металлические ферромагнетики неприменимы. Перспективным является также применение ферритов в разного рода "Запоминающих" устройствах вычислительной техни-Для этой цели применяются, в частности, марганцевые ферриты. Широкое использование марганцевых ферритов является следствием сочетания хороших магнитных свойств с дешевизной и недебицитностью исходного сырья. Однако, применение ферритов связано с проблемой воспроизводимости свойств, т.е. проблемой получения материалов с заданными и постоянными свойствами, что не всегда удается, несмотря на использование одних и тех же технологических приемов. Это особенно относится к ферриту марганца, свойства которого зависят от ва-Лентных состояний металлических ионов, являющихся чрезвычайно изменчивыми. Для разработки научных основ химической технологии ферритов необходимо исследование термодинамики процессов промышленного синтеза с целью создания новых и совершенствования существующих методов. Весьма существенным является изучение физических свойств, в том числе магнитных и электричес-ких, в сочетании с физико-химическим исследованием.

Целью работы является исследование термодинамических характеристик фаз, образующихся в ферритной части системы Ми-ге-О и установление связи между параметрами равновесия и магнитными свойствами. Система Ми- Fe-О в ферритной части исследована недостаточно полно; известные литературные данные страдают расхождениями, а порой и противоречивостью. Это объясняется сложностью рассматриваемой системы, а также рядом экспериментальных трудностей при ее изучении (малые величины равновесного давления кислорода, длительное время установления равновесия). Представляется важным изучить влияние избытка марганца и железа по отношению к стехиометрическому ферриту марганца Ми Fe2 04 . В связи с этим нами была изучена пирокая область составов с отношением Fe : Мп приблизительно от І до 4.

Для достижения условий низких парциальных давлений кислорода ( $Po_2$ ) мы применили газовые смеси  $H_2$ – $H_2$ 0, что позволило при выбранных температурах (817–1150°C) охватить область от  $10^{-8}$  до  $10^{-20}$  атм. Кроме этого, применение смесей  $H_2$  —  $H_2$ 0, которые ускоряют течение реакций, позволило сократить время достижения равновесия.

Исследуемые образцы были получены разложением совместно осажденных карбонатов марганца и железа (П) при  $800^{0}$  в аргоне. Применение карбонатов в качестве исходных веществ дает возможность получения образцов, обладающих высокой "активностью", что немаловажно при

последующем установлении равновесия с газовой фазой. Применение при осаждении избытка карбоната аммония и солей двухвалентных металлов при соответствующей защите от возможного окисления кислородом приводит к образованию изоморфной смеси карбонатов марганца и железа (П), что является условием получения высокогомогенной исходной смеси. Высокая активность и гомогенность исходных образцов облегчает достижение равновесия.

Содержание железа в исходных образцах, применявшихся в настоящем исследовании, определялось хроматометрическим, марганца-персульфатным методом. Содержание кислорода определялось по потере веса в водороде при 1050°. При этом, как показали предварительные исследования, восстановление образца идет до состава МпО<sub>1.00</sub> и Fe . Одновременно было показано, что закись марганца может содержать избыточное количество кислорода сверх стехиометрического состава (МпО) вплоть до состава МпО1.05 (В зависимости от Ро и температуры). Мы применили закись марганца для характеристики содержания кислорода в инертном газе (Яг). Как известно, давление перехода (Роз) закиси марганца в гаусманит ( Мп, О4 ) отвечает величине  $10^{-6} - 10^{-7}$  атм (1000°). При более высоких давлениях кислорода существует гусманит, при более низких - закись марганца. Пропускание инертного газа над образцом окисла и наблюдение изменения веса или цвета (гаусманит-черного, закись марганца - зеленого цвета), позволяет сделать заключение о том, превышает ли содержание кислорода в инертном газе указанную величину, которая соответствует содержанию кислорода

 $10^{-4}$  —  $10^{-5}$  об. %, или нет. Этот способ можно рекомендовать для контроля баллонных газов высокой частоты (  $\mathcal{A}_{\text{T}}$ , He,  $\mathcal{N}_{\text{2}}$  ), содержание кислорода в которых близко к указанным величинам. В отличие от закиси марганца, состав гаусманита по нашим данным отвечает стехиометрическому содержанию кислорода ( $\mathcal{M}_{\text{N}}O_{1.33}$ ), но достижение этого состава требует продолжительной выдержки в равновесных условиях (десятки часов).

Состав образцов, применявшихся при исследовании системы, отвечал отношению Fe: Mh (ат.), равному I,180; I,640; I,802; 2,065 и 3,852. Метод исследования состоял в пропускании над образцами, которые находились в реакционном пространстве, водорода или смеси водорода и артона, насыщенных при определенной температуре водяными парами. По достижении образцом равновесного состава, производилась его закалка до комнатной температуры в токе артона высокой чистоты. Равновесное содержание кислорода в твердой фазе определялось по изменению веса образца во время опыта, причем равновесие достигалось как со стороны восстановления, так и со стороны окисления.

Для определения водорода в аргоноводородной смеси разработана методика определения водорода по теплопроводности смеси газов. Большое различие в теплопроводности водорода и аргона приводит к тому, что небольшие изменения в составе газовой смеси приводят к заметному изменению ее теплопроводности. Изменение теплопроводности регистрировалось катарометром (детектором по теплопроводности) и фиксировалось на самописце.

Точность применяемого метода была не менее I% (по объему) при содержании водорода в аргоноводородной смеси I-2%. Метод теплопроводности был применен нами также для установления состояния равновесия, которое должно отвечать условию неизменности состава газовой смеси до и после прохождения реакционного пространства. В соответствии с этим газовая смесь пропускалась через катарометр до и после прохождения зоны реакции.

Содержание водорода в аргоноводородной смеси, а также содержание водяного пара, определяемое температурой насыщения, позволяет рассчитать отношение  $P_{H_2O}/P_{H_2}$  (где  $P_{H_2O}$  и  $P_{H_2}$  — парциальные давления водяного пара и водорода), а следовательно, и парциальное давление кислорода ( $P_{O_2}$ ) в применяемых газовых смесях при температурах исследования.

Условия эксперимента, позволяющие при выбранных температурах изменять равновесный состав газовых смесей в пересчете на равновесное давление кислорода от  $10^{-8}$  до  $10^{-20}$  атм. соответствуют области стабильности шпинельной фазы — ( Mn, Fe)3 O 4 (как известно, феррит марганца — Mn Fe2 O 4 имеет структуру шпинели), закисной фазы — ( Mn, Fe ) О и фазы металлическо-го железа. Результаты опытов приведены в виде изотерм равновесия, представляющих зависимость содержания кислорода (х) в исследованных образцах Mn Fen Ox от состава газовой фазы ( ${}^{1}_{2}$   ${}^{1}_{1}$   ${}^{2}_{1}$   ${}^{2}$   ${}^{1}_{1}$   ${}^{2}$   ${}^{2}$   ${}^{1}$   ${}^{2}$   ${}^{3}$   ${}^{2}$   ${}^{3}$   ${}^{$ 

ответствующие шпинельной и закисной фазам, а также участки, соответствующие распаду этих фаз. Фазовый состав, отвечающий указанным участкам изотерм равновесия, был подтвержден рентренофазовым анализом.

В таблице, которая дается далее, приведены величины равновесного давления кислорода, отвечающие началу диссоциации шпинельной фазы изученных образцов при 9690. При возрастании содержания Mn Fen Or марганца в образцах происходит увеличение давления диссоциации шпинели. Образующаяся при разложении шпинели закисная фаза, будучи фазой переменного состава, карактеризуется интервалом равновесных давлений кислорода; верхние и нижние границы этого интервала также приведены в таблице. С возрастанием содержания марганца равновесные давления кислорода, отвечающие высококислородной (х) границе закисной фазы, возрастают, в то время как давления диссоциации закисной фазы с образованием металлического железа (низкокислородная граница) сохраняют практическое постоянство. Это обстоятельство приводит к расширению области гомогенности закисной фазы ( Мк, Fe ) О с возрастанием содержания марганца. Между областью гомогенной шпинельной и гомогенной закисной фазы заключена двухфазная область, где шпинель и закисная фаза сосуществуют в равновесии (таблица).

На основании полученных данных построена диаграмма состояния системы Mn-Fe-O в области от шпинельной фазы до металлического железа и MnO в координатах: состав твердой фазы ( Mn/Mn+Fe, at.) — равновесное давление кислорода (  $- \ell_q P_{0_2}$ , atm).

Таблица

стабильности шпинельной и закисной фазы исследованных Равновесные давления кислорода ( вз Рог, этм. ), отвечающие образцов при 9690 условиям

MnFe3,852 OX MnFe2,0650x MnFeI,8020x MnFeI,6400x MnFe I,1800x	${}^{6}_{x} = 2,90$	-12,10% -15,84 -2,48 x x	-151,2
Mnfel ,640°x	$^{4}_{902} = 9,58$	-12, 11 % -13-02 % >-15,20 2,90 xx 2, 67	-176,0
$^{\text{MnFe}_{ m I}},802^{ m o}_{ m x}$	lq P <sub>02</sub> >-10,10 x=3,73	-12,70 > > 19.02 > > -15,70 3,10 x > 2,85	7,481-
MhFe2,0650x	% Po2> -1098 x=4,08	-I3,05>fgP& > -I5,74 3,38>x> 3,11	-202,8
Mn Fe3, 852 Ox	$(q_{10})^{2} - 12,56 (q_{10})^{2} - 10,98 (q_{10})^{2} - 10,10 (q_{10})^{2} - 9,58 (q_{10})^{2} - 9,54$ x = 6,34 $x = 4,08$ $x = 3,73$ $x = 3,52$ $x = 2,90$	-14,24>fgPO2 -13,05>fgPO3 -12,70> 19,11> -12,10> 14,24>fgPO2 -15,60 -15,74 -15,70 -15,70 -15,80 -15,84 -15,	-302,5
ф <b>аза</b>	Шпинельная фа- зами, <b>Fe</b> )304	Закисная фа- за ( Мп, Fe) О )	4 G° обра- зования шии- нельной фазы из элементов, кнал/моль

относятся к 1000 Mn Fe 1,640 Примечание: І) Данные для состава

интерполированы между × 0 Mn Fe I, 802 2) Данные для востава 9250 и 1000 Изученная часть диаграммы, которая приводится ниже, отмечена сплошными линиями; пунктирные линии проведены предположительно с учетом некоторых литературных данных.

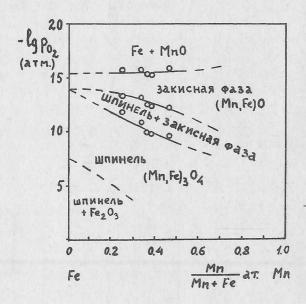


Диаграмма фазовых равновесий в системе Mn-Fe-O в ферритной области при 969 (кружками отмечены наши экспериментальные данные).

Распад шипнельной фазы и образование закисной фазы происходит в достаточно широком интервале равновесных давлений кислорода. Как следует из диаграммы, при распаде шпинельной фазы образуется закисная фаза, обогащенная марганцем по сравнению с исходным составом. По мере распада (в нашем случае восстановления вдородом) шпинельная фаза обогащается железом, а состав закисной фазы, в связи с переходом шпинели в закисную фазу, приближается к исходному соотношению катионов. Подобный механизм распада подтверждается рентгенографическими данными. По диаграмме можно определить состав равновесных фаз, а также их количество по правилу смешения (правило рычага).

Нами исследована температурная зависимость параметров равновесия образцов  $^{MnFe}2,065^{0}x(817^{0},850^{0},925^{0},969^{0},1150^{0})$  и образцов  $^{MnFe}1,802^{0}x(850^{0},925^{0},1000^{0})$ .

При повышении температуры распад шпинели начинается при более высоком содержании водяного пара в пароводородной смеси  $H_2 - H_2$  О, т.е. равновесное давление диссоциации шпинельной фазы возрастает. Уравнения температурной зависимости величин

 $q = \frac{P_{H_2}}{P_{H_2}}$  и q = 0 (атм.) для состава Миге 2,065 q = 0 в котбром как соотношение катионов, так и содержание кислорода очень близки к стехиометрическому ферриту марганца, имеют вид:

$$\lg \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2}} \stackrel{\text{($\pm$ 0,07)}}{=} 5,30 \quad (\pm 0,70) - 3,87. \quad (\pm 0,80). \quad 10^3 \text{ T}^{-1}$$

$$f_{9} P_{0_{2}} (\pm 0.3) = 16.48 (\pm 3.10) - 33.54 (\pm 3.20) \cdot 10^{3} T^{-1}$$

В соответствии с этим уравнением изменяется равновесное давление на границе области гомогенной шпинель и двухфазной области шпинель и закисная фаза. В ходе распада (восстановления) эта зависимость несколько меняется вместе с изменением состава равновесных фаз. Для состава ма ге 2.0650 3,40° который отвечает шпинели почти полностью распавшейся до закисной фазы, температурная зависимость равновесного давления кислорода имеет вид:

$$f_{9}P_{0_{2}}$$
 (  $\pm 0,2$ ) = 12,20 ( $\pm 1.00$ ) - 31,52 ( $\pm 2,2$ ).10 $^{3}T^{-1}$ 

Для образцов  $MnFe_{I,802}O$  х температурная зависимость равновесного давления является близкой к вышетриведенным уравнениям. Полученные температурные зависимости позволяют вычислять давление диссоциации шпинельной фазы — (Mn, Fe )  $3^{O}4$  в широком интервале составов ферритной области при выбранной температуре или, наоборот, определить температуру диссоциации при выбранном давлении.

Приведенная диаграмма отражает фазовые равновесия в изученной области системы Мп-Fe-О . Однако, она не дает возможности оценить отклонения от кислородной стехиометрии, которые имеют место в рассмотренных фазах. Сопоставление содержания кислорода в исследованных шпинелях (опытные данные) и содержания кислорода, рассчитанного в предположании стехиометрического шпинельного отношения, отвечающего формуле ( Mn, Fe)  $_3O_4$ ; приводит к выводу о существовании отклонений от стехиометрии (в пересчете на формулу Mn Fe<sub>n</sub>  $O_X$ ), которые зависят от соотношения катионов в шпинели, от равновесного давления кислорода и температуры.

Для образцов Mn Fe 3,852 Mn Fe 2,065 0 x 4 Mn Fe постоянной температуре жарактерно постоянство (с точностью до О.І ат. %) содержания кислорода в шпинельной фазе, практически не зависящего от равновесного дав-MnFe I.640 Ox W ления кислорода. Образцы Mn Fe I.180 0 x в области шпинельного состава (x) характеризуются переменным содержанием кислорода, которое увеличивается с увеличением равновесного давления кислорода. Приведенные в таблице значения равновесного давления кислорода отвечают расчетному стехнометрическому содержанию кислорода в этих шпинелях. Постоянство кислородного состава шпинелей в первых трех указанных образцах не означает соответствия их расчетному стехиометрическому составу. Отклонение от стехиометоми у шпинели Mn Fe связано с дефицитом кислорода, который составляет приблизительно 2,065 0 4,08 (9690) 2% (969°). У шинели Mn Fe содержание кислорода лишь незначительно меньше (0,2%), 1,802 0 3,73 (1000°) практически а у шпинели Ми Fe совпадает с расчетным стехиометрическим содержанием вислорода.

Как показано на примере образцов  $^{\rm M}$ n Fe  $_{2,065}$   $^{\rm O}$ x, содержание кислорода в шпинельной фазе зависит от температуры. Если при  $^{\rm 969}$  содержание кислорода в образце  $^{\rm Mn}$  Fe  $_{2,065}$   $^{\rm O}$  4,08 близко к шпинельной стехиометрии, то при понижении температуры оно возрастает, а при увеличении несколько уменьшается. В интервате температур от  $^{\rm 817}$  до  $^{\rm II50}$ 0 отклонение содержания кислорода (х) составляет  $^{\rm N}$ 2% от общего содержания кислорода в шпинели.

Объяснение нестехиометрии шпинельной фазы лежит, по-видимому, в наличии дефектов в кристаллах. Дефицит кислорода в шинели можно было бы объяснить внедрением избыточных металлических ионов в междуузлия кристаллической решетки. Это тем более оправдано, что независимость содержания кислорода шпинели от давления кис-Лорода в газовой фазе предполагает неизменность кислородной решетки кристалла. Однако, как показал рентгенографический анализ образца  $MnFe_{2,065}$   $0_{4,28}$ , выдержанного при  $969^0$  в условиях газовой атмосферы, отвечающей области стабильности шпинели (но близкой к границе распада). деймцит кислорода может быть вызван наличием следов закисной фазы. Избыточное содержание кислорода в железо-марганцевых шпинелях, как впрочем и в других шпинелях, объясняется образованием катионных вакансий по типу вюстита. Переменное содержание кислорода для составов, обогащенных марганцем, связано с переходами  $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$  , а возможно и  $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+}$  . Однако, независимо от той или иной модели. выдвигаемой для объяснения отклонений от стехиометрии по кислороду, можно сделать вывод о том, что содержание кислорода в шпинельной фазе может регулироваться. При соответствующем подборе величин  $^{\mathrm{P}}\mathrm{H}_{2}$  0/  $^{\mathrm{P}}\mathrm{H}_{2}$  (и, следовательно,  $^{\mathrm{P}}\mathrm{O}_{2}$ ) и температуры могут быть получены составы, отвечающие стехиометрическому содержанию кислорода.

Образующаяся при восстановлении шпинельной фазы закисная фаза является фазой переменного состава, содержание кислорода в которой зависит от равновесното давления кислорода в газовой фазе и от температуры. Закисная фаза для всех исследованных составов характеризуется избытком кислорода сверх формулы ( $Mn_1 fe_1 O$ ) (в пересчете на  $Mn_1 fe_1 O_1 O$ ), что, как и в случае вюстита, можно объяснить образованием катионных вакансий и переходом части металлических ионов в бо лее высокое валентное состояние.

Методом графического интегрирования экспериментальных изотерм равновесия определены стандартные величины изменения изобарного потенциала (  $\Delta G_1^{\circ}$  ) при восстановлении рассмотренных фаз Mn fen Ox до конечного состава Mn Fen O, являющегося смесью MnO и металлического железа, т.е.  $\Delta G_1^{\circ}$  для реакции Mn Fen Ox + (x-I) H2 = MnO+ n Fe +(x-I)H2O (I) Исследование температурной зависимости этих величин позволило представить их в виде уравнений  $\Delta G_1^{\circ}$  =  $\Delta H_1^{\circ}$  -  $\Delta S_1^{\circ}$ , где  $\Delta H_1^{\circ}$  и  $\Delta S_1^{\circ}$  - стандартные изменения энтальпии и энтропии при восстановлении. Для шпинелей состава Mn Fe 2,065 O 4,08 и Mn Fe I,802 O373 эти уравнения соответственно равны

$$\Delta G_1^{\circ}(\pm 110) = 18200 \ (\pm 8100) - 13,97(\pm 2.90) \cdot T \ (\text{Ke}\pi)$$
  
 $\Delta G_1^{\circ}(\pm 450) = 17600 \ (\pm 5100) - 14,47 \ (\pm 4,30) \cdot T \ (\text{Ke}\pi)$ 

Для составов закисной фазы Mn  $^{\rm Fe}$  2,065  $^{\rm O}$ 3,30  $^{\rm M}$  Mn  $^{\rm Fe}$ I,802  $^{\rm O}$  3,00, которые близки к ее высококислородной границе, также имеем соответствующие уравнения:

$$\Delta G_1^{\circ}(\pm 100) = 7300(\pm 1600) - 0,77(\pm -1,10) \cdot T \text{ (RaJ)}$$

$$\Delta G_1^{\circ}(\pm 150) = 4900 (\pm 2100) - 0,83 (\pm 1,30) \cdot T \text{ (RaJ)}$$

Анализ полученных изотеры равновесия исследованных образцов с газовнии смесями Н2 - Н20 приводит к выводу, что процессы восстановления шпинели до закисной фазы, а также закисной фазы металлического железа и м п О являются зндотермическими. С повышением температуры возрастает содержание водяного пара  $(P_{\rm H_2}$  O/  $P_{\rm H_2}$  ) в равновесной газовой смеси, т.е. реакция восстановления (напрмер, реакция (1)) смещается вправо. Уравнения температурной зависимости изобарного потенциала восстановления позволяют оценить энтальпию этих процессов. В соответствии с приведенными уравнениями энтальпия восстановления шпинелей Mnfe 2,065 0 4,08 и Mnfe 1,802 0 3,73 до конечных COCTABOB Mn Fe 2.065 0 M Mn Fe I, 802 0 COOTBETCTBEHно равна 18,2 и 17,6 ккал. Энтальпия восстановления шпинелей Mn Fe 2,065 0 4,08 и Mn Fe I,802 0 3,73 до закисной фазы Mn Fe<sub>2,065</sub> 0 3,30 и Mn Fe<sub>1,802</sub>0<sub>3,00</sub> соответственно равна 10,9 и 12,7 ккал.

Комбинируя изобарные потенциалы для исследованной реакции (I) -  $\Delta G_4^\circ$  , а также изобарные потенциалы образования из элементов  $H_2$  0 -  $\Delta G_2^\circ$  и Mn0 -  $\Delta G_3^\circ$ (литературные данные), можно вичислить изобарные потенциалы образования из элементов (  $\triangle G_4^\circ$  ) рассмотренных ранее фаз. При этом  $\Delta G_4^\circ = \Delta G_2^\circ + \Delta G_3^\circ - \Delta G_4^\circ$ . Величины стандартных изобарных потенциалов образования из элементов шпинельной фазы на I моль Mnfen Ox при 9690 приведены в таблице. Зависимость этих величин от содержания железа (п) близка к линейной, что позволяет сделать вывод об аддитивности свойств шпинельной фазы в изученном интервале составов. Расчет температурной зависимости А С% позволяет представить ее в виде уравнения  $\Delta G_4^\circ = \Delta H_4^\circ - T \Delta S_4^\circ$ . Для шпинелей MnFe 2.065 0 4.08 м Mn Fe 1.802 03.73 имеем следующие уравнения:

 $\Delta G_4^{\circ}(^{\ddagger}3,8) = -289,6(^{\ddagger}37,2)+72,58(^{\ddagger}32,30) \cdot 10^{-3} \cdot T(\text{RRAI})$   $\Delta G_4^{\circ}(^{\ddagger}4,0) = -272,I(^{\ddagger}45,1)+68,60(^{\ddagger}37,90) \cdot I0^{-3} \cdot T(\text{RRAI}),$ 

для закисной фази Mn Fe 2,065 0 3,30 и

Mn Fe I, 802 0 3,00 (10 0.82)  $\Delta G_4^{\circ}(^{\pm}I, \theta) = -236.6(^{\pm}22.2)+49.42(^{\pm}I_4.30). I0^{-3}.T(kkal)$  $\Delta G_4^{\circ}(^{\pm}I, 0)=-228.6(^{\pm}I_7.8)+53.98(^{\pm}2.80)\cdot I0^{-3}. T(kkal)$ 

Рассмотрение предлагаемой диаграммы состояния, а также зависимости некоторых термодинамических свойств шпинельной фазы от содержания марганца и железа, например изобарного потенциала образования из элементов, дает основание полагать, что шпинельная фа-

за является фазой переменного состава; термодинамические свойства ее в изученной области составов непрерывно меняются с изменением содержания марганца и железа.

В противоположность этому, для некоторых магнитных свойств железо-марганцевых шпинелей характерны экстремальные зависимости от содержания марганца и железа. Следует отметить, что магнитные свойства вещества являются сложной функцией фазовых и структурных изменений, которые в значительной степени зависят от характера термообработки. Мы не ставили своей задачей вести термообработку в условиях дающих оптимальные значения магнитных характеристик. Мы подвергали магнитным исследованиям образцы, отвечающие условиям различных участков экспериментальных изотерм равновесия, с целью выяснения влияния, параметров равновесия на магнитные свойства.

Магнитные измерения проводились баллистическим методом в поле до 30 эрстэд на тороидах, спрессованных из материала исследованных образцов и повторно обработанных в тех же условиях газовых атмосфер с различным парциальным давлением кислорода (различные  $^{\rm P}$ H $_2$  0/PH $_2$ ) при  $1000^{\rm O}$ . Были определены такие параметры, как максимальная индукция (B  $_{\rm m}$ ), остаточная индукция (B  $_{\rm r}$ ), коэрцитивная сила (Hc) и температуры Кюри.

Магнитный анализ, являющийся одним из методов физико-химического анализа, позволяет индицировать фазовые переходы и сопровождающие их структурные изменения, а также дает возможность установить зависи-

мость между параметрами равновесия и магнитными свойствами. Сравнение магнитных характеристик для исследованных шпинелей с различным отношением Fe/Mn приводит к выводу, что экстремальные значения магнитных свойств ( $B_m$ ,  $B_r$ ,  $B_r$ / $B_m$ ,  $H_c$ ) достигаются при приближении отношения Fe/Mn к двум, т.е. при соотношении катионов, характерном для стехиометрического феррита марганца.

## Виводы

- I. Для исследования фазовых равновесий в ферритной части системы Mn-fe-O применены окислительно-восстановительные газовые смеси  $H_2$   $H_2$  O и  $H_2$ - $H_2$ O- $A_3$ .
- 2. Разработана методика определения H<sub>2</sub> в равновесной газовой смеси с применением метода теплопроводности.
- 3, С целью анализа исходных образцов изучены условия получения стехиометрической закиси марганца (  $MnO_{1.00}$  ). Предложено использовать реакцию  $SMnO+I/2O_2=Mn_3O_4$  для оценки содержания кислорода в инертном
- 4. Исследованы равновесия в образцах Мл FeI,  $180^{\circ}$ X, Mn Fe I,  $640^{\circ}$ X, Mn Fe I,  $640^{\circ}$ X, Mn Fe I,  $802^{\circ}$ X, Mn Fe I, 802
- 5. Рассчитаны равновесные давления кислорода (PO2, атм.) над шпинельной и закисной фазами, а так-же давления кислорода, соответствующие распаду шпи-нельной фазы до металли-ческого железа и MnO.

rase.

- . 6. В соответствии с экспериментальными данными построена диаграмма состояния системы Мп-fe-0 в области изученных составов и равновесных давлений кислорода при 9690.
- 7. Рассчитаны изобарные потенциалы восстановления (  $\triangle$  G° восст.) для всех промежуточных составов, а также изобарные потенциалы образования из элементов для шпинельной фазы (  $\triangle$  G° обр.).
- 8. Для образцов Mn Fe  $_{2,065}$   $_{x}$  и Mn Fe  $_{1,802}$   $_{x}$  изучен температурный ход термодинамических параметров равновесия (817-1150°), что позволило получить уравнения температурной зависимости для  $_{y}^{2}$   $_{y}^{2}$
- 9. Сравнение термодинамических характеристик шпинельной фазы для составов с различным отношением  $f < /m_h$  позволило рассматривать шпинельную фазу, как фазу переменного состава, некоторые свойства которой близки к аддитивности (  $\Delta G^{\circ}$  обр.)
- IO. Изучена зависимость магнитных характеристик исследованных образцов от состава атмосферы обжига и от отношения Fe/Mm. . Установлена зависимость между параметрами равновесия и магнитными свойствами.
- II. Рассмотрены вопросы отклонения от кислородной стехиометрии в шпинельной и закисной фазах.

## СПИСОК РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- І.Булгакова Т.И., ЗАЙЦЕВ О.С., РОЗАНОВ А.Г.
  Исследование равновесия ферритов с газовой фазой Н2 - Н20. П. Феррит марганца. Термодинамические характеристики равновесной газовой фазы. "Журн. физич.химии", 40, № 5, I966.
- 2.БУЛГАКОВА Т.И., ЗАЙЦЕВ О.С., РОЗАНОВ А.Г. ИССЛЕДОВАние равновесия ферритов с газовой фазой H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O Ш.Термодинамические характеристики реакции восстановления феррита марганца. "Турн. физич. химии", 40,№ 6,1966.
- З.БУЛГАКОВА Т.И., ЗАЙЦЕВ О.С., РОЗАНОВ А.Г. ИССЛЕДОВВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ ВИСТИТА С ГАЗОВОЙ ФАЗОЙ  $H_2-H_2O$ . "Вестн. Моск. ун-та", № 3, 1966 г.
- 4. РОЗАНОВ А.Г., БУЛГАКОВА Т.И. Определение парциального давления водорода методом теплопроводности. "Журн. физич. химии", 41, № 2, 1967г.
- 5. РОЗАНОВ А.Г., БУЛГАКОВА Т.И., ЗАЙЦЕВ О.С. ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ  $^{Mn}$  Fe 2,065 $^{0}$ x с газовой фазой Н2 H2O. "Изв. АН СССР, сер. Неорганич. материалы", 3, № 1,1967.
- 6. РОЗАНОВ А.Г., БУЛГАКОВА Т.И., ЗАЙЦЕВ О.С. Некоторые термодинамические характеристики реакций восстановления и образования  $^{\rm Mn}$  Fe 2,065  $^{\rm O}$  x
- " "Изв. АН СССР, сер. Неорганические материалы", 1967г. (в печати)

- 7. РОЗАНОВ А.Г., БУЛГАКОВА Т.И., ЗАЙЦЕВ О.С. фазовые равновесия в системе Mn-Fe-О в ферритной области. Ж.неорг.химии 1967 г. (в печати)
- 8. БУЛГАКОВА Т.И., ЗАЙЦЕВ О.С., РОЗАНОВ А.Г. ИССЛЕДОвание фазовых превращений в ферритной области системы Мп-Fe-О. Тезисы доклада на У Всесоюзном Совещании по физическим и физико-химическим свойствам ферритов. Минск. АН БССР, 1967 г.

Заказ 3166

Л.Т04269 от 30/Ш-67 г. Формат 60х84 1/16 д.л.

Объем 1,5 Тираж 150