

## СИНТЕЗ НА ВАЖНИ ЗА ПРОМИШЛЕНОСТТА МИНЕРАЛИ ОТ МАГНЕТИТ-ХРОМИТОВАТА ГРУПА

**Л. Бозаджиев, Т. Гавраилова, М. Дойнов**

Университет "Проф. д-р Асен Златаров", 8010 Бургас

**РЕЗЮМЕ.** По керамична технология от прахообразни оксиди с чистота р.а. са синтезирани железни шпинели от магнетит-хромитовата група: треворит  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , франклинит  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , яacobсит  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  и техни твърди разтвори-  $\text{Ni}_{0.36}\text{Zn}_{0.64}\text{Fe}_2\text{O}_4$  и  $\text{Mn}_{0.52}\text{Zn}_{0.48}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . С помощта на компютърна програма са индексирани дифрактограмите им и са уточнени параметрите на елементарните им клетки.

## SYNTHESIS OF IMPORTANT FOR THE INDUSTRY MINERALS OF MAGNETITE – CHROMITE GROUP

**L. Bozadjiev, T. Gavrilova, M. Doynov**

University "Prof. dr. Asen Zlatarov", 8010 Bourgas

**ABSTRACT.** By ceramic technique from powder oxides with p. a. purity a ferrous spinels from magnetite – chromite group: trevorite  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , fanklinite  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , jacobcite  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  and their solid solutions are synthesized. With the help of a compute program their diffractograms are indexed and the elementary cell parameters are specified.

### Въведение

Минералите от магнетит - хромитовата група са изоструктурни с минералите от шпинеловата група и имат обща формула  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , където А - Mg, Zn,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и др. а В -  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и др. (Костов, 1993). Железните шпинели  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , известни като ферошпинели, са в основата на феритите с шпинелна структура (Летюк и Журавлев, 1983). Те намират широко приложение в радиотехниката, в радиолокационните и в телевизионните устройства, в изчислителната и свръхчестотната техника, в телемеханиката, в електронното приборостроене и др. Важна група от феритите са магнитомеките материали в системите  $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO-Fe}_2\text{O}_3$  и в други системи (Герасимов и др., 2003).

Получени са никел-цинкови ферити чрез термично разлагане на шенити- $1/3 \text{MeSO}_4 \cdot 2/3 \text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Бозаджиев и др. 1982). Методът осигурява интимно смесване на феритообразуващите компоненти на атомно ниво.

Никел-цинкови ферити, синтезирани от оксиди, предва-рително получени по промишлени технологии, притежават добра за магнитна памет характеристика (Димова и др., 1978). Ферошпинелна керамика от манган-цинков ферит има висока начална магнитна проникваемост, малка коерцитивна сила, ниски стойности на относителния тангенс от ъгъла на загубите и достатъчна микротвърдост (Гавраилова и др., 1988).

Във връзка с развитието на нанотехнологиите все по-голям интерес представлява получаването на нанокристални ферошпинели-  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  (Clark et Evans, 1997);  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  (Vetal et Zhang, 2003; Sun et al., 2004).

Целта на разработката е да се получат по керамична технология, някои железни шпинели, важни за технологията на феритите и да се изследват с помощта на рентгенофазовия анализ.

### Експеримент

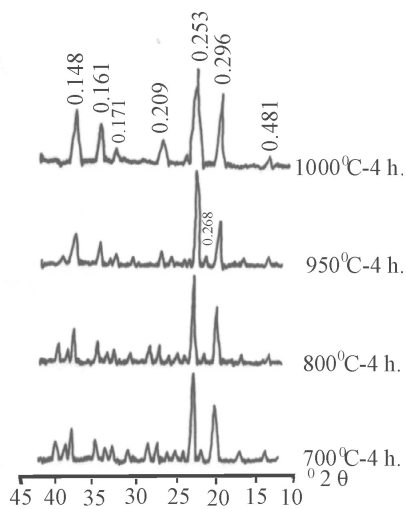
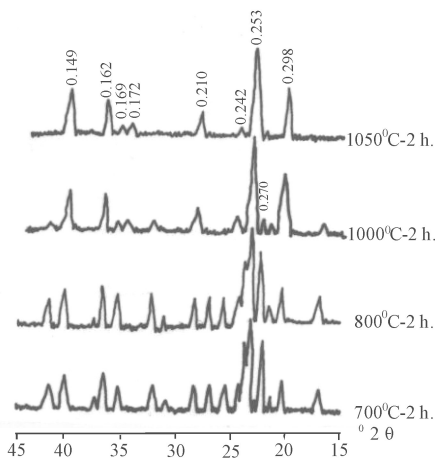
В работата са изследвани ферошпинели и техни твърди разтвори в системите:  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ , които представляват промишлен интерес. Рецептният състав на шихтите се дава в табл. 1.

Таблица 1.

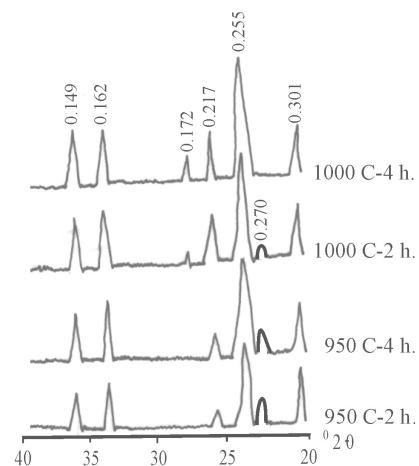
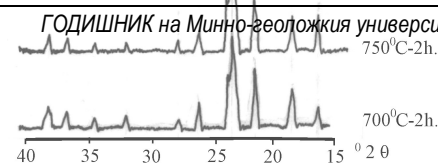
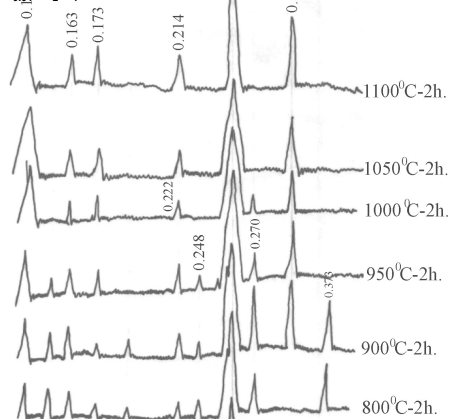
Състав на железни шпинели и техните твърди разтвори

№	Химична формула	Оксиди, мас. %				Сума
		ZnO	NiO	MnO	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	
1	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	30.76			69.24	100.00
2	$\text{NiFe}_2\text{O}_4$		31.87		68.13	100.00
3	$\text{MnFe}_2\text{O}_4$			30.76	69.24	100.00
4	$\text{Ni}_{0.36}\text{Zn}_{0.64}\text{Fe}_2\text{O}_4$	21.82	11.27		66.91	100.00
5	$\text{Mn}_{0.52}\text{Zn}_{0.48}\text{Fe}_2\text{O}_4$	20.18		19.06	60.76	100.00

Шихтите за получаване на железните шпинели са приготвени чрез механично смесване на изходните оксиди, който са с квалификация р.а. Следва смилане и хомогенизация на оксидите в среда от етилов алкохол, сушене, пресуване, синтез на ферошпинелите и техните твърди разтвори в температурния интервал от 700 до 1100 °С през всеки 50 (100) °С в продължение на 2 и 4 часа. Дифрактограмите на изотермично обработените шихти за ферошпинели се дават на фиг. 1-2. В табл. 2 се дават еталонните дифрактограми на треворит, франклинит, якобит и техните твърди разтвори по ASTM, а в табл. 3 – трите най-интензивни линии на евентуалните примеси по ASTM. В табл. 4 са индексирани дифрактограмите на твърдите разтвори-  $Ni_{0.36}Zn_{0.64}Fe_2O_4$  и  $Mn_{0.52}Zn_{0.48}Fe_2O_4$ .



Фиг. 1. Дифрактограми на никел - цинкови шпинели със състав  $Ni_{0.36}Zn_{0.64}Fe_2O_4$ .



Фиг. 2. Дифрактограми на манган - цинкови шпинели със състав  $Mn_{0.52}Zn_{0.48}Fe_2O_4$

Таблица 2. Еталонни дифрактограми на ферошпинели (ASTM)

Треворит $NiFe_2O_4$ ( 44-1485 ) $a_0$ 0.834 nm		
d, nm	I / I <sub>0</sub> , %	hkl
0.4813	11	111
0.2948	33	220
0.2514	100	311
0.2407	7	222
0.2085	22	400
0.1702	9	422
0.16047	28	511
0.14742	34	440
Франклинит $ZnFe_2O_4$ ( 22-1012 ) $a_0$ 0.844 nm		
d, nm	I / I <sub>0</sub> , %	hkl
0.4873	7	111
0.2984	35	220
0.2543	100	311
0.2109	17	400
0.1723	12	422
0.1624	30	511
0.1491	35	440
0.12872	9	533
0.1128	5	642
0.1099	11	553
0.10553	4	800
Якобит $MnFe_2O_4$ ( 10-0319 ) $a_0$ 0.850 nm		
d, nm	I / I <sub>0</sub> , %	hkl
0.4906	20	111
0.3005	35	220

0.2563	100	311
0.2450	12	222
0.2124	25	400
0.17342	20	422
0.16355	35	511
0.15031	40	440
0.12962	20	533
0.12810	15	622
0.12276	10	444
0.11898	12	511
<b>Ni<sub>0.36</sub>Zn<sub>0.64</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( 8-234 ) a<sub>0</sub> 0.840 nm</b>		
d, nm	I / I <sub>0</sub> , %	hkl
0.4849	13	111
0.296	49	220
0.2533	100	311
0.210	23	400
0.1715	9	422
0.1617	25	333
0.1485	33	440
0.128	7	533
0.1093	12	553 и 731
<b>Mn<sub>0.52</sub>Zn<sub>0.48</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( 10-0467 ) a<sub>0</sub> 0.847 nm</b>		
d, nm	I / I <sub>0</sub> , %	hkl
0.488	10	111
0.299	70	220
0.255	100	311
0.212	40	400
0.173	30	422
0.1632	70	511
0.1499	80	440
0.1293	20	533
0.133	20	642
0.1104	50	731

Таблица 3.

Минерали-примеси във ферошпинелите

Бунзенит NiO (4-0835)		Цинкит ZnO (5-0664)	
d, nm	I / I <sub>0</sub> , %	d, nm	I / I <sub>0</sub> , %
0.2088	100	0.248	100
0.241	91	0.282	74
0.1476	57	0.260	56
Хематит α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (6 - 0502)		Магхемит β- Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4-0755)	
d, nm	I / I <sub>0</sub> , %	d, nm	I / I <sub>0</sub> , %
0.269	100	0.252	100
0.251	80	0.148	53
0.169	80	0.295	34
Манганозит – MnO (7-0230)		Хаусманит - Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (24-0734)	
d, nm	I / I <sub>0</sub> , %	d, nm	I / I <sub>0</sub> , %
0.222	100	0.249	100
0.257	60	0.277	60
0.157	60	0.154	60

Таблица 4.

Индексирани на синтезираните твърди разтвори

Mn <sub>0.52</sub> Zn <sub>0.48</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> a <sub>0</sub> 0.847 nm		
d, nm	I / I <sub>0</sub> , %	hkl
0.299	38	220
0.255	100	311
0.210	25	400
0.173	10	422
0.163	22	511
0.150	34	440
Ni <sub>0.36</sub> Zn <sub>0.64</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (8-234) a <sub>0</sub> 0.840 nm		
d, nm	I / I <sub>0</sub> , %	hkl
0.481	11	111
0.296	50	220
0.252	100	311
0.209	25	400
0.171	10	422
0.161	25	333
0.148	38	440

## Дискусия

Дифрактометричните изследвания показват, че още при 700° С и задръжка 2 часа протича процес на интензивно образуване на никел-цинкови шпинели (фиг. 1). Част от Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обаче остава несвързана, идентифицирана на дифрактограмите като хематит α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( 0.269-0.251-0.161 nm). С увеличаване на температурата и задръжката при тях количеството на хематита намалява. При температура 1050° С - 2 часа, както и при температура 1000° С - 4 часа хематит не се открива. Това дава основание да се смята, че при температури, по-високи от 1000° С при задръжка 2 часа (или по-високи от 950° С при задръжка 4 часа) се постига пълно превръщане на шихтите съответно в треворит NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0.251-0.147-0.295 nm), франклинит ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0.254-0.299-0.149 nm) и Ni<sub>0.36</sub>Zn<sub>0.64</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0.253-0.297-0.149nm) (фиг. 1 и табл. 2-3).

От дифрактограмите на манган - цинковите шпинели се вижда, че образуването им започва при 700° С – 2 часа (фиг. 2). Количеството на нереагиралите оксиди- хематит α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.269 nm), манганозит MnO (0.222 nm) и цинкит ZnO (0.248 nm) при тази температура е значително. С понататъшното повишаване на температурата интензитетите на дифракционните максимуми на минералите-примеси постепенно намаляват и при 1050° С - 2 часа и при 1000° С - 4 часа имаме пълно превръщане на шихтите в якобсит MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0.256-0.150-0.301 nm) и Mn<sub>0.52</sub>Zn<sub>0.48</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0.255-0.150-0.298 nm) (фиг. 2 и табл. 2- 3).

Дифрактограмите на синтезираните железни шпинели от магнетит-хромитовата група са индексирани с компю-търна програма и са уточнени параметрите на елемент-тарните им клетки: a<sub>0</sub> 0.834 nm - треворит; a<sub>0</sub> 0.844 nm- франклинит; a<sub>0</sub> 0.850 nm - якобсит; a<sub>0</sub> 0.840 nm- Ni<sub>0.36</sub>Zn<sub>0.64</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; a<sub>0</sub> 0.847 nm- Mn<sub>0.52</sub>Zn<sub>0.48</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

## Литература

Бозаджиев, Л.С. 1982. Ферити - треворит, франклинит и техни твърди разтвори от шьонити. – В: *Годишник на*

- висшите учебни заведения - техническа физика, 19, 1, 39-45.
- Гавраилова, Т.Д., Т.М.Тодоров, Л.С.Колева, А.И. Миховски, 1988. Конструкционна ферошпинелна керамика в системата  $MnFe_2O_4 - ZnFe_2O_4$ , – В: Доклади на петата национална конференция по механика и технология на композиционните материали. С., БАН, 784-788.
- Герасимов, Е., А. Герасимов, А. Атанасов, В. Тошев, Д. Петков, Д. Иванов, Л. Георгиева, Л. Павлова, Н. Дренска, П. Винаров, П. Петров, С. Бъчваров, С. Сербезов, С. Стефанов, С. Джамбазов, Т. Стойкова, Т. Дацкова, Х. Берлинов. 2003. Технология на керамичните изделия и материали. С. ИК "Сарасвати", 853 с.
- Костов И., 1993. Минералогия. С., Техника, 256 с.
- Летюк, Л. М., Г. И. Журавлев, 1983. Химия и технология феритов, Ленинград, Химия, 17 с.
- Clark, Ted M., B. J. Evans. 1997. Enhanced magnetization and cation distributions - In: *IEEE Transactions on Magnetics.*, 33, 5, 3745.
- Sun, S., H. Zeng, D. B. Robinson, S. Raoux, P. M. Rice, S. X. Wang, G. Li. 2004. Monodisperse  $MFe_2O_4$  (M = Fe, Co, Mn) nanoparticles. - In: *Journal of the American Chemical Society. J. Am. Chem. Soc.*, 126 (1), 273 – 9.
- Vestal, C. R., Z. J. Zhang. 2003. Effects of surface coordination chemistry on the magnetic properties of  $MnFe_2O_4$  spinel ferrite nanoparticles. - In: *Journal of the American Chemical Society. J. Am. Chem. Soc.*, 125 (32), 9828 – 33.

Препоръчана за публикуване от  
катедра "Минералогия и петрография", ГПФ