

Фазовый состав, магнитные и электрические свойства магнетита, синтезированного методом термобарического воздействия.

И. А. Греков^{1,2}, Д. Б. Мигас¹, А. В. Труханов²

¹ Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, г. Минск, Республика Беларусь

² ГО «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению», г. Минск, Республика Беларусь

Исследованы магнитные и электрические свойства магнетита, полученного методом термобарического путем частичного восстановления гематита железом. Фазовый состав исследован методом рентгеновского фазового анализа. Магнитные характеристики измеряли с помощью вибрационного магнитометра. Электрические свойства (удельное электрическое сопротивление) в зависимости от фазового состава. Показано максимально содержания фазы магнетит, является смесь с содержание карбонильного железа 6%.

Ключевые слова: твердо фазный синтез, термобарическое воздействие, магнетит.

Введение

Магнитные свойства магнетита, описанные в работе [1,2] показали, что магнетит ферримангнетик, т.е. магнитное упорядочение в нем обусловлено отрицательными обменными взаимодействиями. Магнитный железняк (магнетит) принадлежит к семейству ферритов-шпинелей— это смешанный оксид железа с зарядом ионов железа (2+) и (3+), Fe_3O_4 ($Fe^{2+}Fe^{3+}_2O_4$). Он имеет, кубическую кристаллическую решётку, пространственная группа – $Fd\bar{3}m$. В стехиометрическом магнетите соотношение ионов с зарядами железа $Fe^{2+}/Fe^{3+} = 0.5$. Магнитные катионы железа в магнетите Fe^{2+} и Fe^{3+} размещаются в кристаллических многогранниках— тетра- и октаэдрах (А- и В-позициях) кубической решетки шпинели:

$$\frac{Fe^{3+}}{A} \frac{Fe^{3+} + Fe^{2+}}{B} \quad (1)$$

Катионы А и В образуют две магнитные подрешетки со спонтанными намагниченностями, ориентированными антипараллельно. Такая ферримангнитная структура, называемая неелевской, была доказана в исследованиях [3,4].

Электрические свойства магнетита обоснованы ионами железа Fe^{2+} Fe^{3+} находящимися в октаэдрических и тетраэдрических позициях, которые участвуют в механизме прыжковой проводимости [5].

Синтез магнетита

Образцы были синтезированы методом термобарического воздействия (комбинация высоких температуры и давления), в качестве шихты использовались навески железа (III) оксида (гематита) и карбонильного железа. Формула получения магнетита имеет следующий вид:



Навески шихты были приготовлены путем смешивания гематита и карбонильного железа (с концентрацией от 2% до 10% масс.) с шагом 2% масс. Навески перемешивались с добавлением спирта, просушивались и просеивались. Процесс синтеза образцов исследования проведен путем термобарических воздействий в условиях $P=100$ т. и $T=1100^\circ$ С в течении 1 мин [6]. В результате данного воздействия были получены образцы магнетита с различным фазовым составом, магнитными и электрическими свойствами.

Фазовый состав

Исследования фазообразования проводились с использованием дифрактометра ДРОН-3 М в $Co-K\alpha$ -излучении при комнатной температуре. Шаг сканирования составлял не

более $0,03^\circ$ время экспозиции – не менее 3 с. Фиксация данных производилась автоматически. Исследования кристаллической структуры осуществлялись методом полнопрофильного анализа Ритвельда рентгеноструктурных данных. Спектры рентгеновской дифракции представлены на рис. 1, данные о фазовом составе и особенности кристаллической структуры магнетита в таблице 1.

При анализе спектров рентгеновской дифракции образцов магнетита видно. Фаза магнетит присутствует во всех образцах и достигает максимума в образце с содержанием железа 6% в исходной смеси затем уменьшается. Фаза гематит присутствует в образцах с содержанием железа 2%, 4% в исходной смеси и линейно уменьшается, достигает нуля с образца содержанием железа 6% в исходной смеси.

Фаза вюстит присутствует во всех образцах и линейно увеличивается и начинает играть значительную роль при концентрации 8% карбонильного железа в исходной смеси. Из этих данных можно сделать вывод, при малых долях железа (от 2% до 4%) в исходной смеси остается фаза гематита, которой не хватило карбонильного железа для образования фазы магнетит. При увеличении доли железа (8% и 10%) проходит реакция восстановления магнетита, до фазы вюстита

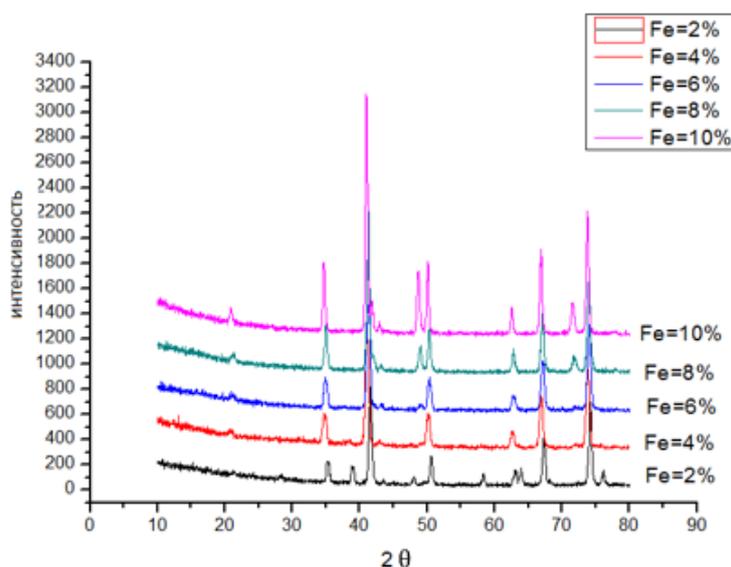


Рис. 1. Спектры рентгеновской дифракции для образцов магнетита

Таблица 1 – Фазовый состав, и особенности кристаллической структуры объектов исследований

№ обр.	Fe % в исх. смеси	Фазовый состав и параметры решетки синтезированных образцов				
		Fe ₃ O ₄ (%) Магнетит П.Г. Fd-3m	FeO (%) Вюстит П.Г. Fm-3m	Fe ₂ O ₃ (%) Гематит П.Г. R-3c	Параметры ячейки для фазы Fe ₃ O ₄	
					a (Å)	V (Å ³)
1	2 масс.%	76.6	0.4	22.9	8.4189	595.22
2	4 масс.%	95.3	1.9	2.9	8.4077	594.34
3	6 масс.%	97.2	2.8	0	8.4076	594.32
4	8 масс.%	87.5	12.5	0	8.4063	594.0
5	10 масс.%	77.8	22.2	0	8.4059	593.97

Магнитные свойства

Полевые зависимости удельной намагниченности образцов магнетита представлены на рис. 2, значения максимальной намагниченности M_s , коэрцитивной силы H_c и остаточной намагниченности M_r даны в таблице 2. Исследования были проведены методом вибрационной магнитометрии в диапазоне внешних магнитных полей до 3 Тл при $T = 300$ К. Кривые для всех образцов практически вышли в насыщение при комнатной температуре уже в полях около 1 Тл ($H_l = 10^4$ Ое).

Таблице 2. Значения намагниченности насыщения M_s , коэрцитивной силы H_c и остаточной намагниченности M_r

Fe % в исх. смеси	M_s (emu/g)	H_c (Oe)	M_r (emu/g)
2 масс.%	57,42	16	0,53
4 масс.%	84,82	20	1,46
6 масс.%	86,37	27	2,42
8 масс.%	79,65	36	2,37
10 масс.%	75,59	34	3,26

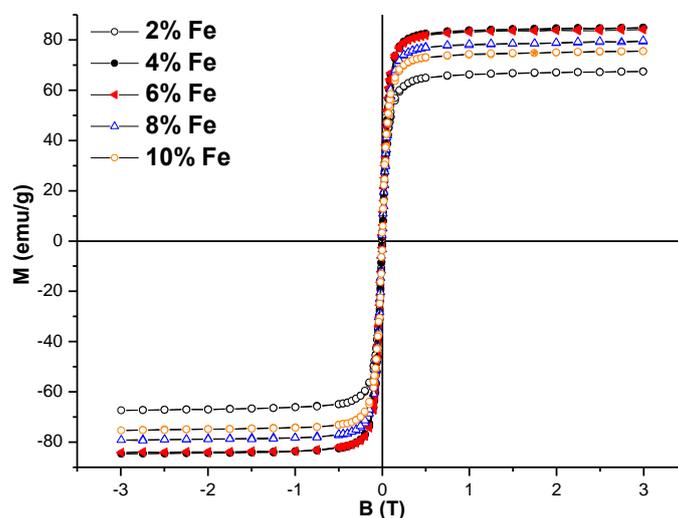


Рис. 2. Полевые зависимости удельной намагниченности синтезированных образцов магнетита

Можно заметить, что максимальные значения намагниченности насыщения характерны для образцов с максимальным содержанием фазы магнетита: $M_s = 84,82$ emu/g (для образца с Fe 4% в исходной смеси, где содержание фазы магнетита 95,3%) и 86,37 emu/g (для образца с Fe 6% в исходной смеси, где содержание фазы магнетита 97,2%).

Исследования электрических свойств

Объектам исследования измерили высоту l , диаметр D и сопротивление R . Электрические свойства измеряли при температуре 300 К с помощью мультиметра. Удельное сопротивление ρ рассчитывалось по формуле 3:

$$\rho = R * S/l \quad (3)$$

Данные измерения высоты, диаметра, сопротивления, рассчитанные данные удельного сопротивления синтезируемого магнетита в таблице 3 в даны значения: геометрические параметры и электрические свойства (удельного сопротивления). Самое низкое удельное сопротивление у объекта исследования с Fe 4%, 6% и 8% в исходной смеси – это свидетельствует о высоком содержании магнетита, что подтверждается данными рентгенофазового анализа и хорошо коррелирует с данными магнитных измерений.

Таблица 3 – Геометрические параметры и электрические характеристики образцов магнетита

Fe % в исх. смеси	l , мм	S , мм ²	R , Ом	ρ , Ом*мм
2 масс.%	2,95	17,72	1160	6,968
4 масс.%	3,34	18,19	322	1,754
6 масс.%	3,34	16,56	74,5	0,355
8 масс.%	2,98	18,66	89,1	0,558
10 масс.%	2,92	20,16	108	7,18

Минимальная величина удельного сопротивления отмечена для образца с 8% Fe, что может быть обусловлено наличием фазы железа (II) оксида FeO в небольшой концентрации,

что приближает соотношение Fe^{2+}/Fe^{3+} к 1:1, усиливая механизм прыжковой проводимости (т.к. соотношение Fe^{2+}/Fe^{3+} в Fe_3O_4 составляет 1:2) и способствуя межгранульному переносу заряда (т.к. концентрация примесных фаз, в частности FeO, максимальна на границах зерен).

Заключение

Методом термобарических воздействий синтезированы образцы магнетита в системе Fe- Fe_2O_3 . Комбинирование высоких температуры и давлений позволяет сократить время синтеза до 1 мин. с формированием итогового продукта.

Проведены исследования корреляции химического состава исходной шихты (концентрация карбонильного железа в исходных навесках), структурно-фазовых характеристик, магнитных и электрических свойств.

Методом дифракции рентгеновских лучей проведены исследования фазового состава и кристаллической структуры полученного магнетита. Показано, что в образцах с малыми концентрациями Fe в исходной смеси (2% и 4% масс.) отмечены 3 фазы (FeO- Fe_2O_3 - Fe_3O_4). С ростом концентрации Fe (свыше 4% масс.) зафиксированы только фазы FeO- Fe_3O_4 . Минимальное количество примесной фазы отмечено для состава, синтезированного из смеси с содержанием 6% масс. Fe.

Проведены исследования магнитных характеристик магнетита методом вибрационной магнитометрии. Показано, что максимальные значения намагниченности насыщения характерны для образцов с максимальным содержанием фазы магнетита: $M_s = 84,82$ emu/g (для образца 4% масс. Fe, где фаза магнетита 95,3%) и 86,37 emu/g (для образца 6% масс. Fe, где фаза магнетита 97,2%).

Проведены исследования электрических характеристик объектов исследований. Показано, что минимальное значение удельного электрического сопротивления отмечено для состава, синтезированного из смеси с содержанием 6% и 8% масс. Fe.

Литературные источники

- [1] Parkinson G. S. Iron oxide surfaces / Parkinson G. S //Surface Science Reports. – 2016. – Т. 71. – №. 1. – С. 272-365.
- [2] Shull C. G., Neutron scattering and polarization by ferromagnetic materials/ Shull C. G., Wollan E. O., Koehler W. C //Physical Review. – 1951. – Т. 84. – №. 5. – С. 912.
- [3] de Boer J. H., Semi-conductors with partially and with completely filled 3d-lattice bands/ de Boer J. H., Verwey E. J //Proceedings of the Physical Society. – 1937. – Т. 49. – №. 4S. – С. 59.
- [4] Белов К. П. Электронные процессы в магнетите ("Загадки магнетита") / Белов К. П //Успехи физических наук. – 1993. – Т. 163. – №. 5. – С. 53-66.
- [5] Желудкевич А. Л. синтез при воздействии высоких давлений и температур соединения $CuBS_2$ / Желудкевич А. Л., Игнатенко, О. В., Коновалова, А. В., Гончаров, В. С. //Перспективные материалы и технологии. – 2017. – С. 116-118.

Phase composition, magnetic and electrical properties of magnetite synthesized by thermobaric action.

I. A. Grekov^{1,2}, D. B. Migas¹, A. V. Trukhanov²

¹ Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Republic of Belarus

² Scientific-Practical Materials Research Centre, Minsk, Republic of Belarus

The magnetic and electrical properties of magnetite obtained by the thermobaric method by partial reduction of hematite with iron are investigated. The phase composition was investigated by X-ray phase analysis. Magnetic characteristics were measured using a vibration magnetometer. Electrical properties (electrical resistivity) depending on the phase composition. The maximum content of the magnetite phase is shown to be a mixture with a carbonyl iron content of 6%.

Keywords: solid-phase synthesis, thermobaric effect, magnetite