

7. Корчуганова, О. М. Дослідження процесу осадження гідроксиду алюмінію карбамідом з розчину нітрату алюмінію [Текст] / О. М. Корчуганова, В. О. Суворін, О. О. Светіков // Хімічна промисловість України. – 2002. – № 1. – С. 16–20.
8. Архипова, В. В. Исследование размеров частиц карбоната кальция, полученных химическим осаждением из растворов [Текст] / В. В. Архипова, Б. И. Мельников, Н. П. Макаренко // Вісник Національного Технічного Університету «ХПІ». – 2010. – № 10. – С. 26–34.
9. Аналитический контроль производства в азотной промышленности Вып. 14 [Текст] / под ред. В. И. Щеголева. – М.: Химия, 1965. – 100 с.
10. Мельников, Б. І. Дослідження кінетики гомогенного гідролізу сульфату заліза(II) при наявності карбаміду [Текст] / Б. І. Мельников, І. А. Василенко, І. М. Астрелін // Наукові вісті КПІ. – 2008. – № 3. – С. 130–134.
11. Рамм, В. М. Абсорбция газов [Текст] / В. М. Рамм. – М.: Химия, 1976. – 656 с.
12. Корчуганова, О. М. Дослідження впливу рН на кінетику гідролізу карбаміду [Текст] / О. М. Корчуганова, К. Р. Абузарова, О. С. Зарайська, Н. Є. Курса // Наукові вісті КПІ. – 2012. – № 3. – С. 50–55.
13. Jones, C. Factors affecting Nitrogen Ferti [Electronic resource] / C. Jones, B. D. Brown, R. Engel, D. Horneck, K. Olson-Rutz. – 2013. – Available at: <http://landresources.montana.edu/soilfertility/documents/PDF/pub/UvolfactEB0208.pdf>

Шляхом попереднього осадження розчином аміаку аморфних гідроксидів металів з водних розчинів відповідних хлоридів синтезовано ферит-хроміти магнію системи $Mg(Fe_xCr_{2-x})O_4$. Проведено порівняльний аналіз кристалохімічних параметрів отриманих зразків із аналогічними за складом зразками, виготовленими за керамічною технологією. Прослідковано зміни дисперсності та ступеня іонності хімічного зв'язку в залежності від складу та методу синтезу

Ключові слова: ферит, шпінель, кристалічна ґратка, метод осадження, керамічна технологія

Путем предварительного осаждения раствором аммиака аморфных гидроксидов металлов из водных растворов соответствующих хлоридов синтезированы феррит-хромиты магния системы $Mg(Fe_xCr_{2-x})O_4$. Проведен сравнительный анализ кристаллохимических параметров полученных образцов с аналогичными по составу образцами, изготовленными по керамической технологии. Прослежены изменения дисперсности и степени ионности химической связи в зависимости от состава и метода синтеза

Ключевые слова: феррит, шпинель, кристаллическая решетка, метод осаждения, керамическая технология

УДК 546.72.76.46+
DOI: 10.15587/1729-4061.2015.51058

ОСОБЛИВОСТІ КРИСТАЛОХІМІЧНОЇ СТРУКТУРИ ШПІНЕЛІДІВ СИСТЕМИ $Mg(Fe_xCr_{2-x})O_4$, ОДЕРЖАНИХ ЗА ГІДРООКИСНОЮ ТА КЕРАМІЧНОЮ ТЕХНОЛОГІЄЮ

А. В. Луцась

Кандидат хімічних наук, доцент*
E-mail: alutsas@gmail.com

І. П. Яремій

Доктор фізико-математичних наук, професор**
E-mail: yaremiy@rambler.ru

М. П. Матківський

Кандидат технічних наук, доцент*
Заступник директора з навчальної роботи
Інститут природничих наук***
E-mail: pryg_dep@pu.if.ua

*Кафедра неорганічної та фізичної хімії***

Кафедра матеріалознавства і новітніх технологій*

***Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаника

вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, Україна, 76018

1. Вступ

Магнію оксид, феруму та хрому сесквіоксиди є основою для створення перспективних і високотехнологічних феритових матеріалів [1], у зв'язку з чим закономірності їх формування є об'єктом всеохоплюючого вивчення. Ферит-хроміти магнію системи $MgO-Fe_2O_3-Cr_2O_3$ використовується в довгохвильовій частині НВЧ-діапазону завдяки великому питомому опору та малим втратам на високих частотах, характеризуються високою активністю та низькими втратами енергії в прямому напрямку розповсюдження хвилі

[1–3]. Саме на основі фериту магнію, легованого хромом, розроблені системи феритів, що володіють низькою коерцитивною силою, вузькою шириною резонансної кривої, малим тангенсом кута втрат, високим питомим опором та малою енергією перемагнічування [4].

Детальне дослідження механізму модельних реакцій, які лежать в основі формування феритів, вказує на складний характер цього процесу, а однофазна структура фериту не є гарантією його хімічної однорідності. Здатність феритів утворювати неперервні ряди твердих розчинів [5], які до того ж містять різну кількість Оксигену [6], призводить до того, що в межах однієї фази можуть існувати значні градієнти концентрації складових її компонентів, а це неприпустимо для НВЧ-феритів, властивості яких дуже чутливі до залишкових хімічних неоднорідностей [7]. Все це спонукає до пошуку відмінних від класичної керамічної технології (синтез феритів із оксидів металів шляхом спікання) методів синтезу, та, відповідно, вивчення кристалохімічної структури і проведення порівняльного аналізу фізико-хімічних характеристик феритів, одержаних різними методами.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Питанню формування структури шпінелі присвячено багато досліджень. Твердофазна технологія виготовлення магнієвих ферохромітів запропонована Льюнгом [8], концентраційні залежності параметра кристалічної ґратки та магнітного моменту насичення в області шпінельних твердих розчинів хромітів з магнетитом детально описані в роботі [9], результати дослідження меж утворення однофазних твердих розчинів в системі $MgO-Fe_2O_3-Cr_2O_3$ описані в працях [3, 10]. В роботах [11–13] розглянуті умови утворення ферит-хромітів перехідних елементів зі структурою шпінелі в процесі твердофазного синтезу, а також вивчені структура і властивості одержаних зразків.

Для досягнення високої однорідності частинок нанодисперсних розмірів синтезованого продукту використовують хімічні методи отримання (золь-гель метод [14], метод автоспалювання [15–17], гідротермальний, співосадження [18]). Наприклад, в роботі [6] методом золь-гель автоспалювання отримано ферит, в якому вдалося досягти зменшення розмірів кристалітів у 4 рази і збільшити площу питомої поверхні у 20 разів порівняно з системами, синтезованими традиційним керамічним методом.

Особливість хімічних технологій синтезу полягає в тому, що всі реагенти змішуються на атомному чи молекулярному рівні, що дозволяє забезпечити високу стехіометрію та однорідність розподілу іонів як за розмірами та і з хімічної точки зору. Не менш важливою перевагою хімічних методів отримання є висока економічність (використовуються значно нижчі температури синтезу, ніж при твердофазному) та порівняно просте та доступне устаткування [14].

Одним з найпростіших, доступних та екологічно чистих методів є метод осаження гідроксидів, який забезпечує високу дисперсність та тісний контакт при змішуванні та осаженні компонентів в рідкій фазі, нижчу температуру спікання та рівномірніший розпо-

діл складових у спеченому фериті. Однак, публікації про синтез даним методом ферит-хромітів магнію із структурою шпінелі на даний час відсутні, а в [7] стверджується, що отримання даних матеріалів зазначеним методом взагалі неможливо. В роботі [19] було показано можливість зазначеного синтезу, а в даній роботі приводяться результати подальших досліджень в цьому напрямі.

3. Мета та задачі дослідження

Метою даної роботи було визначення кристалохімічних параметрів ферит-хромітів магнію із структурою шпінелі та проведення їх порівняльного аналізу для синтезованих за гідроокисною та керамічною технологіями зразків.

Для досягнення даної мети було поставлені наступні задачі:

- прослідкувати зміну кристалохімічних параметрів у системі ферит-хромітів магнію із загальною формулою $Mg(Fe_xCr_{2-x})O_4$ ($0 \leq x \leq 2$) із ростом вмісту Феруму;
- порівняти кристалохімічні параметри шпінелей ферит-хромітів магнію, синтезованих за гідроокисною та керамічною технологіями;
- встановити температурний режим спікання осадів для отримання однофазних шпінелей складу $Mg(Fe_xCr_{2-x})O_4$ та дослідити вплив заміщення Феруму на розміри синтезованих методом гідроокисного співосаження часток;
- проаналізувати основні кристалохімічні формули для теоретичного обчислення сталих ґратки та встановити можливість їх застосування для визначення кристалохімічних параметрів ферит-хромітів магнію, отриманих методом осаження гідроксидів.

4. Результати дослідження кристалохімічних параметрів ферит-хромітів магнію та їх аналіз

4. 1. Одержання зразків магнію ферит-хромітів та їх аналіз

Методом осаження гідроксидів було проведено синтез ряду ферит-хромітів магнію із загальною формулою $Mg(Fe_xCr_{2-x})O_4$, де $0 \leq x \leq 2$. Як вихідні компоненти використовували водні розчини хлоридів: $MgCl_2 \times 6H_2O$, $FeCl_3 \times 6H_2O$ і $CrCl_3 \times 6H_2O$ марки «ч.д.а.», концентрований розчин аміаку марки «ч.д.а.», хлоридну кислоту та дистильовану воду. Відмиті та відфільтровані осадки сушили при $100-110^\circ C$ в низькотемпературній лабораторній електропечі SNOLE 67/350 та спікали при $1000^\circ C$ на протязі 4 год у муфельній печі із наступним загартовуванням на повітрі [20–22]. Для порівняння структури ферит-хромітів магнію, одержаних за керамічною та гідроокисною технологіями, із суміші відповідних оксидів протягом 4 год при $1000^\circ C$ були спечені зразки складу $MgCr_2O_4$ та $MgFe_2O_4$.

Фазовий склад спечених порошків визначався методом рентгенофазового аналізу в $CuK\alpha$ – випромінюванні на дифрактометрі ДРОН-3. Питому поверхню порошків-феритів вимірювали методом адсорбції азоту.

4. 2. Результати дослідження кристалохімічних параметрів ферит-хромітів магнію та їх обговорення

В роботі [23] встановлено, що формування ферит-хромітів магнію із сумісно осаджених гідроксидів завершується при ~600–700 °С. При цьому, за даними рентгенофазового аналізу, утворюється тільки фаза шпінелі. Варто зауважити, що однофазна шпінель аналогічного складу при використанні стандартної керамічної технології із використанням оксидів формується при 1200–1400 °С.

Відомо [24], що іони хрому мають схильність до октаедричних позицій, що пов'язано з будовою їх електронної оболонки. Всі хромові шпінелі є нормальними, тобто містять хром тільки в октаєдрах. Іони Mg^{2+} та Fe^{3+} можуть займати як тетра-, так і октапозиції, тому шпінель $MgFe_2O_4$ має змішаний тип розподілу катіонів за підґратками [25, 26].

Досліджувану систему магній ферит-хромітів $Mg(Fe_xCr_{2-x})O_4$ можна записати у вигляді



де ϵ – доля Me^{3+} в тетраедричній підґратці; x – кількість іонів Fe в зразку ($0 \leq x \leq 2$); в квадратні дужки виділені катіони, що розташовані в октаедричній підґратці.

Розподіл катіонів по підґратках з експериментальних рентгеновських дифрактограм визначався за допомогою програми FullProf, в якій проводився повнопрофільний аналіз методом Рітвельда. Розраховані за рентгенодифрактометричними даними залежності катіонного розподілу та кристалохімічних параметрів ферит-хромітів магнію системи $Mg(Fe_xCr_{2-x})O_4$ від вмісту Cr^{3+} в зразках представлено в табл. 1. Тут a – стала ґратки, ϵ – ступінь оберненості (доля двовалентних катіонів в октаедричній позиції чи тривалентних в тетраедричній), U – аніонний параметр, α , β – іонно-атомна тетраедрична та октаедрична відстані. Залежність експериментально визначеного параметри ґратки синтезованих зразків від вмісту Fe приведена на рис. 1 (крива 1).

Також розподіл катіонів по підґратках обчислювався за формулою Пуа [24]:

$$a = 2,0995\alpha + (5,8182\beta^2 - 1,4107\alpha^2)^{1/2}. \quad (1)$$

У співвідношенні (1) величини α і β – іонно-атомні тетраедрична та октаедрична відстані ($\alpha = a\sqrt{3}(U - 0,25)$, $\beta = a\sqrt{\left(\frac{5}{8} - 2\right)^2 + 2\left(U - \frac{3}{8}\right)^2}$). Ці значення відносяться частіше до фіктивного катіону і є середньоваговим значенням іонно-атомних відстаней катіонів, що містяться в певній позиції. При зазначеному способі визначення розподілу катіонів по підґратках проводилася мінімізація різниці між експериментальними та теоретично обчисленими за рівнянням Пуа (1) сталими ґратки (за відомим хімічним складом та характеристичними відстанями аніон-катіон [27]). Обчислення обома методами в межах похибки приводять до практично однакових результатів.

Кристалохімічні параметрів феритів системи $Mg(Fe_xCr_{2-x})O_4$

Катіонний розподіл фериту $(Mg_{1-\epsilon}Fe_{\epsilon})_A[Mg_{\epsilon}Fe_{x-\epsilon}Cr_{2-x}]_BO_4$	x	ϵ	U, нм	α , нм	β , нм
$(Mg)_A[Cr_2]_BO_4$	0,0	0	0,3871	0,198	0,1987
$(Mg_{0,963}Fe_{0,037})_A[Mg_{0,037}Fe_{0,363}Cr_{1,6}]_BO_4$	0,4	0,037	0,3866	0,19755	0,19952
$(Mg_{0,855}Fe_{0,145})_A[Mg_{0,145}Fe_{0,655}Cr_{1,2}]_BO_4$	0,8	0,145	0,3855	0,19623	0,20064
$(Mg_{0,747}Fe_{0,253})_A[Mg_{0,253}Fe_{0,947}Cr_{0,8}]_BO_4$	1,2	0,253	0,3844	0,19491	0,20177
$(Mg_{0,490}Fe_{0,510})_A[Mg_{0,510}Fe_{1,090}Cr_{0,4}]_BO_4$	1,6	0,510	0,3822	0,19178	0,20353
$(Mg_{0,278}Fe_{0,722})_A[Mg_{0,722}Fe_{1,278}]_BO_4$	2,0	0,722	0,3799	0,18858	0,20532

Іншою відомою формулою, яка встановлює зв'язок між сталими ґратки та кристалохімічними параметрами шпінелі, є запропонована авторами [10], виведена емпірично, формула розрахунку сталої ґратки шпінелі типу $(A_{\lambda}^{2+}B_{1-\lambda}^{3+})_A[A_{1-\lambda}^{2+}B_{1+\lambda}^{3+}]_B(O_4)_O$, яка враховує ступінь оберненості (λ – доля двовалентних катіонів в тетраедричній позиції):

$$a = 0,8 + 0,615r_{\text{окт}}^{2+}(1-\lambda) + 5,4r_{\text{окт}}^{3+}(1+\lambda) + 1,072r_{\text{тетр}}^{2+}\lambda + 6,13r_{\text{тетр}}^{3+}(1-\lambda)A, \quad (2)$$

де $r_{\text{тетр}}$ і $r_{\text{окт}}$ – іони радіуси по Аренсу тетраедричних та октаедричних іонів відповідно. У випадку Mg автори рекомендують брати середнє значення іонних радіусів по Аренсу та Гольдшмідту [28].

Вище вказану формулу розрахунку сталої ґратки можна представити для системи шпінелі $(Mg_{1-\epsilon}Fe_{\epsilon})_A[Mg_{\epsilon}Fe_{x-\epsilon}Cr_{2-x}]_BO_4$ наступним чином (приймаємо, що ϵ – доля тривалентних катіонів в тетраедричній позиції чи двовалентних в октапозиції):

$$a = 0,8 + 0,615Mg_{\text{окт}}^{2+}\epsilon + 5,4(Fe_{\text{окт}}^{3+}(x-\epsilon) + Cr_{\text{окт}}^{3+}(2-x)) + 1,072Mg_{\text{тетр}}^{2+}(1-\epsilon) + 6,13Fe_{\text{тетр}}^{3+}\epsilon A. \quad (3)$$

Враховуючи знайдений експериментально ступінь оберненості для виготовлених методом гідроокисного співосадження зразків та використовуючи формули (1) і (3) були розраховані теоретичні параметри ґратки та побудовані відповідні графіки в залежності від вмісту іонів Fe (рис. 1). Як видно з рисунка, експериментально визначений параметр ґратки лежить між теоретично обчисленими, а його залежність добре співпадає із залежністю даних, обчислених за формулою Пуа. Таким чином, це також є підтвердженням доцільності використання саме формули Пуа (1) для теоретичних розрахунків кристалохімічних параметрів (зокрема ступеня оберненості) ферит-хромітів магнію, отриманих методом осадження гідроксидів.

Також на рис. 1 приведені теоретично обчислені за рівнянням Пуа (пунктирні лінії) параметри ґратки синтезованих зразків в залежності від вмісту Fe. Лінія 4 відображає зміну параметру ґратки при заміщенні хрому ферумом у випадку нормальної шпінелі ($\epsilon=0$), тобто магній залишається у тетраедричних порожнинах. Лінія 5 відповідає заміщенню хрому ферумом з одночасною наростаючою міграцією магнію з тетраедричних порожнин в октаедричні (обернена шпінель, $\epsilon=1$). Як бачимо, стала ґратки синтезованої шпінелі займає проміжне місце між нормальною та оберненою і змінюється нелінійно, що пов'язано з особливостями розподілу іонів по підґратках та зміною аніонного параметра. Залежність сталої ґратки ферит-хромітів від вмісту феруму можна умовно розділити на три області: I – $x \leq 0,4$; II – $0,4 \leq x \leq 1,2$; III – $1,2 \leq x \leq 2$. Зміна характеристик феритів в області I пов'язана із зміною хімічного складу, причому розподіл катіонів в підґратках є нормальним. В області II, при збереженні загальної тенденції до росту сталої ґратки за рахунок зміни складу, зростання ступеня оберненості призводить до незначного зменшення параметра ґратки в порівнянні з нормальною шпінеллю. Більшість магній-іонів зосереджується в тетраедричних, а ферум-іонів – в октаедричних вузлах. В області III відбувається майже в два рази швидший ріст ступеня оберненості, наслідком чого є зменшення сталої ґратки, і практично, компенсація її зростання за рахунок зміни складу. В роботі [4] зроблений висновок про те, що введення іонів Cr^{3+} в матрицю монофериту магнію нормалізує структуру фериту та зменшує параметр кристалічної ґратки. Як бачимо, вказані особливості зберігаються і при виготовленні феритів методом осадження.

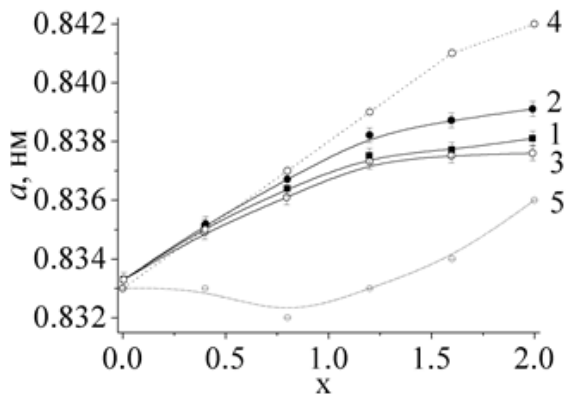


Рис. 1. Залежність експериментального – 1 та теоретично обчислених за експериментально знайденим ступенем оберненості за формулою (3) – 2 і за рівнянням Пуа (1) – 3 параметрів ґратки шпінелі $Mg(Fe_xCr_{2-x})O_4$ від вмісту Fe. 4, 5 – теоретично розраховані за рівнянням Пуа сталі ґратки у випадку прямої та оберненої шпінелей

Як відомо [10], формування феритів із суміші оксидів, тобто за керамічною технологією, відбувається при значно вищих температурах, тому на дифрактограмах зразків $MgCr_2O_4$ та $MgFe_2O_4$ присутні лінії як відповідних шпінельних структур, так і оксидів (Cr_2O_3 (~10%) в зразку $MgCr_2O_4$ та Fe_2O_3 (~13%) в зразку $MgFe_2O_4$). Сталі ґратки $MgCr_2O_4$ та $MgFe_2O_4$ є дещо меншими за сталі ґратки відповідних зразків, одержаних гідроокисною технологією. Ступінь оберненості

$MgFe_2O_4$ також менший ($\epsilon=0,67$), ніж у вказаних вище зразках. Цей факт пов'язаний з тим, що при температурі 1000 °C процес феритизації ще не завершився, і в структурі ще не відбувся остаточний перерозподіл іонів, а також існує значна кількість різних типів дефектів.

При аналізі кристалічної структури ферит-хромітів також були використані дані інших авторів. На рис. 2 співставлені значення сталих ґратки та ступеня оберненості для ферит-хромітів магнію, одержаних за керамічною [3, 4, 29] технологією та одержаних нами за гідроокисною технологією. Як видно з рисунків, сталі ґратки зразків, синтезованих за гідроокисною технологією в більшості випадків є більшими, а ступінь оберненості меншим.

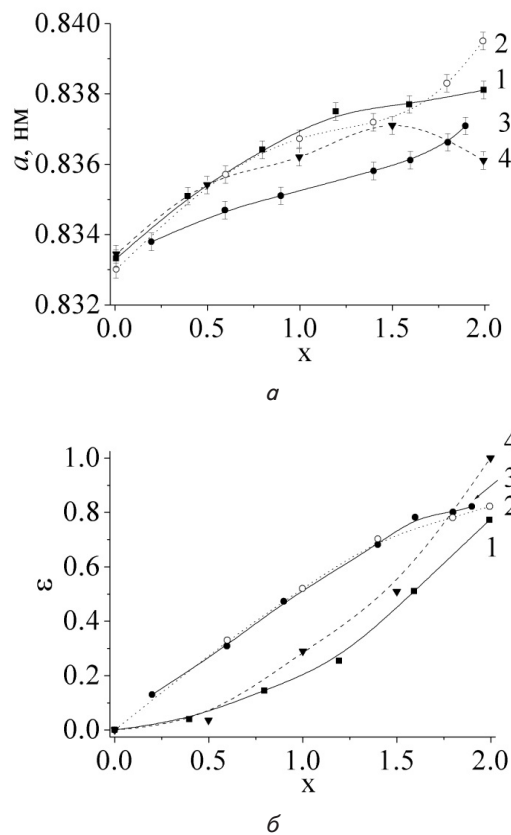


Рис. 2. Кристалохімічні параметри шпінелі $Mg(Fe_xCr_{2-x})O_4$ (1 – одержані дані при синтезі фериту за гідроокисною технологією, 2 – за даними [7], 3 – за даними [4], 4 – за даними [29]): а – залежність від вмісту Fe параметра елементарної комірки; б – залежність від вмісту Fe ступеня оберненості шпінелі

Відомо [30], що ферити, синтезовані за гідроокисною технологією, володіють значною дисперсністю, що проявляється в уширенні рентгенівських ліній. Для синтезованих за гідроокисною технологією зразків визначені з експериментальних дифрактограм середні розміри кристалітів L в залежності від вмісту заліза представлені на рис. 3. Як бачимо, кристаліти найменших розмірів спостерігаються при мінімальному вмісті феруму в хроміті магнію. Розміри кристалітів у отриманих за керамічною технологією зразках є більшими (200–400 нм).

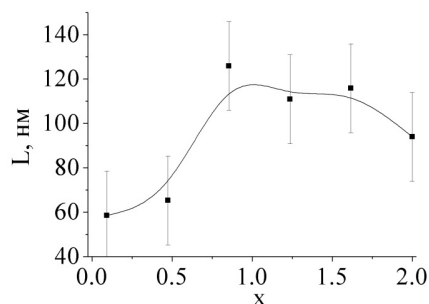


Рис. 3. Залежність розміру блоків L у феритах-шпінелідах системи $Mg(Fe_xCr_{2-x})O_4$ від вмісту Fe

Результати вимірювання питомої поверхні зразків за низькотемпературною адсорбцією азоту синтезованих за гідроокисною технологією зразків представлені на рис. 4. Якщо вважати, що частинки спеченої фази мають сферичну форму, то середній діаметр частинок d_c і питома поверхня S_n пов'язані співвідношенням $d_c = \frac{6}{\rho S_n}$, де ρ – густина шпінелі. Вважаючи, частки шпінелі складаються з одного блоку, тобто $d_c = L$, було теоретично розраховано питому поверхню, залежність якої від вмісту заліза представлено на рис. 4. Як бачимо, значення питомої поверхні, визначеної хроматографічним методом, в діапазоні $x=0,6 \div 1,6$ практично співпадає з теоретично розрахованими значеннями, тобто більшість часток при синтезі за гідроокисною технологією дійсно складаються з одного блоку. Значення теоретично розрахованої питомої поверхні в діапазонах $x < 0,6$ та $x > 1,6$ вказує на те, що частина часток складається як мінімум з двох блоків.

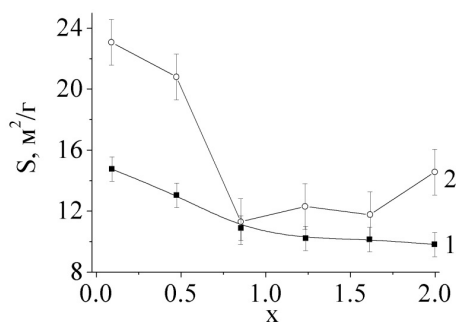


Рис. 4. Залежність питомої поверхні спечених феритів системи $Mg(Fe_xCr_{2-x})O_4$, визначеної хроматографічним методом (крива 1) та теоретично розрахованої за середніми розмірами кристалітів (крива 2) від вмісту Fe (x)

З метою якісної оцінки ступеня ковалентності з експериментально визначених кисневого параметру та сталої ґратки зразків були визначені середні експериментальні радіуси тетраедричних (R_A) та октаедричних (R_B) катіонів. $R_A = \alpha - r_O$, $R_B = \beta - r_O$, де α і β – іонно-атомна тетраедрична та октаедрична відстані, r_O – іонний радіус Оксигену, який, як і в [10], вважаємо незалежним від заміщення і рівним 0,132 нм. З радіусів для катіонів по Гольдшмідту, з врахуванням знайденого катіонного розподілу, був розрахований середній радіус катіона в тетраедричних (r_A) та октаедричних (r_B) положеннях за умови чисто іонного зв'язку катіонів в ґратці шпінелі.

Залежності експериментальних та теоретично розрахованих катіонних радіусів від ступеня заміщення іонами Fe представлена на рис. 5. Індексом 1 позначено величини, які стосуються зразків одержаних за гідроокисною технологією, а індексом 2 – за керамічною технологією.

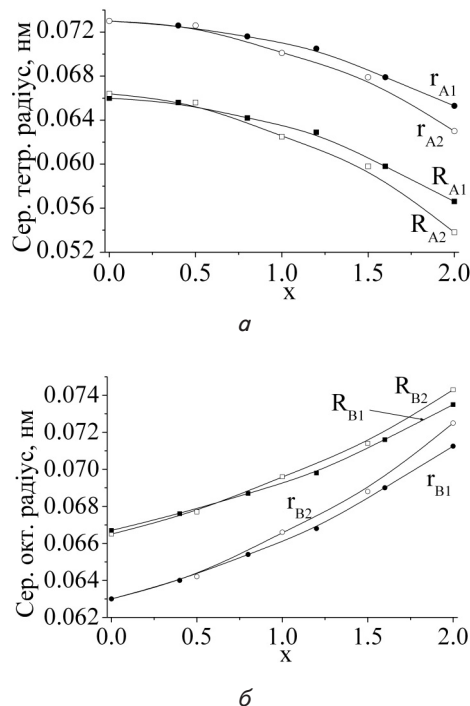


Рис. 5. Залежність середніх експериментальних та розрахованих радіусів катіонів в шпінелі $Mg(Fe_xCr_{2-x})O_4$ у залежності від вмісту Fe : а – в тетрапозиціях; б – в октапозиціях

З порівняння одержаних результатів видно, що експериментальні значення середніх радіусів катіонів в тетраедрах (R_A) менші від розрахованих (r_A) (рис. 5), тобто тетраедричні іони Fe^{3+} мають деяку ступінь ковалентності, а середній радіус катіону в октаедричній порожнині (R_B) дещо більший за розрахований (r_B), тобто катіони в октаедричних позиціях мають зв'язок, близький до іонного. Також варто зауважити, що експериментальні значення середніх радіусів катіонів у тетраедрах, в зразках одержаних за керамічною технологією, менші ніж у зразках, одержаних методом гідроокисного співосадження, тобто ковалентність тетраедричних іонів Fe^{3+} при синтезі зразків за керамічною технологією є більшою. Це пояснюється тим, що в зразках, одержаних шляхом твердофазного синтезу, вміст іонів Mg^{2+} , які володіють іонним зв'язком, в тетраедричній позиції нижчий, ніж в аналогічних зразках, одержаних методом гідроокисного співосадження.

Середній радіус катіонів у октаедричних позиціях керамічних зразків дещо вищий ніж в одержаних методом співосадження феритів (рис. 5, б), тобто катіони в їх октаедричних позиціях мають зв'язок наближений до іонного.

Отримані результати показують можливість синтезу методом гідроокисного осадження феритів системи $Mg-Fe-Cr$ та дають можливість прогнозувати їх кристалохімічні параметри.

5. Висновки

1. У феритах-шпінелідах системи $Mg(Fe_xCr_{2-x})O_4$ із ростом вмісту Феруму кристалічна ґратка змінюється від прямої до майже оберненої, а величина сталих ґратки від 0,832–0,834 нм до 0,836–0,840 нм. Збільшення сталої ґратки відбувається в результаті дії двох конкуруючих факторів: зростання за рахунок зміни складу шпінелі та зменшення внаслідок росту ступеня оберненості.

2. В синтезованих за гідроокисною технологією ферит-хромітах магнію із структурою шпінелі величина сталої ґратки є більшою, а ступінь оберненості меншим в порівнянні із зразками, синтезованими за керамічною технологією. Наявність в тетраедричній позиції у синтезованих за керамічною технологією зразках меншої кількості іонів Mg^{2+} , в порівнянні із одержаними методом гідроокисного співосаження, приводить до зростання ковалентності тетраедричних іонів Fe^{3+} .

Катіони в октаедричній позиції мають зв'язок наближений до іонного.

3. Формування ферит-хромітів магнію із сумісно осаджених гідроксидів завершується при $\sim 600\text{--}700^\circ\text{C}$, тоді як при стандартній керамічній технології із використанням оксидів однофазна шпінель формується при $1200\text{--}1400^\circ\text{C}$. Розміри кристалітів у зразках отриманих методом гідроокисного співосаження знаходяться в межах 50–130 нм і є меншими, ніж в отриманих за керамічною технологією зразках (200–400 нм). При використанні методу гідроокисного осадження найменші розміри кристалітів у системі $Mg(Fe_xCr_{2-x})O_4$ спостерігаються у діапазоні $x=0,6\div 1,6$ (частки спечених феритів складаються практично з одного блоку).

4. Показано, що для теоретичних розрахунків кристалохімічних параметрів (зокрема ступеня оберненості) ферит-хромітів магнію, отриманих методом осадження гідроксидів, доцільніше використання саме формулу Пуа.

Література

1. Рабкин, Л. И. Ферриты. Строение, свойства, технология производства. [Текст] / Л. И. Рабкин С. А. Соскин, Б. Ш. Эпштейн; Энергия, 1968. – 384 с.
2. Адаменко, О. М. Кристаллохімічні дослідження природних хромшпінелідів та їх перетворення при нагріванні [Текст] / О. М. Адаменко, С. С. Лісняк, С. М. Немий; Доповіди НАН України. – 1999. – № 5. – С. 150–153.
3. Ерастова, А. П. Определение катионного распределения и кислородного параметра в системе $MgFe_{2-y}Cr_yO_4$ [Текст]: сб. науч. тр. / А. П. Ерастова, Ю. Г. Саксонов // Ферриты и бесконтактные элементы. – Минск: Изд-во ак. наук БССР, 1963. – С. 163–175.
4. Жураковский, Е. А. Электронные состояния в ферромагнетиках. [Текст] / Е. А. Жураковский, П. П. Киричек. – Наукова думка, 1985. – 280 с.
5. Бляссе, Ж. Кристаллохимия феррошпинелей [Текст] / Ж. Бляссе; пер. с англ.; под. ред. Б. Е. Левина. – Металлургия, 1968. – 184 с.
6. Третьяков, Ю. Д. Термодинамика ферритов [Текст] / Ю. Д. Третьяков. – Химия, 1967. – 304 с.
7. Третьяков, Ю. Д. Физико-химические основы термической обработки ферритов [Текст] / Ю. Д. Третьяков, Н. Н. Олейников, В. А. Граник. – МГУ, 1973. – 203 с.
8. Белов, К. П. Магнитные превращения [Текст] / К. П. Белов. – Физматгиз, 1959. – 260 с.
9. Щепеткин, А. А. Кристаллохимические особенности феррошпинелей систем $Mg\text{--}M\text{--}Fe\text{--}O(M\text{--}Cr, Al)$ [Текст] / А. А. Щепеткин // Неорганические материалы. – 2004. – Т. 40, № 4. – С. 495–497.
10. Ерастова, А. П. Исследование структурных изменений в магниевых хромитах-ферритах [Текст]: сб. науч. тр. / А. П. Ерастова, Ю. Г. Саксонов // Ферриты и бесконтактные элементы. – Минск: Изд-во ак. наук БССР, 1963. – С. 152–162.
11. Шабельская, Н. П. Исследование процессов образования хромитов MCr_2O_4 ($M=Co, Ni, Zn, Cd, Mg$) [Текст] / Н. П. Шабельская, М. В. Таланов, И. Н. Захарченко и др. // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2013. – Т. 56, Вып. 8. – С. 59–62.
12. Шабельская, Н. П. О влиянии природы катиона на процесс синтеза шпинели [Текст] / Н. П. Шабельская, И. Н. Захарченко, А. К. Ульянов // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2014. – Т. 57, Вып. 8. – С. 23–26.
13. Шабельская, Н. П. О механизме образования ферритов-хромитов никеля в ходе топохимического процесса [Текст] / Н. П. Шабельская, И. Н. Захарченко, А. К. Ульянов // Современные наукоемкие технологии. – 2014. – № 3. – С. 150–152.
14. Угорчук, О. М. Літійовий ферит у ролі катоду хімічних джерел струму і перспективи застосування золь-гель синтезу [Текст] / О. М. Угорчук, В. В. Угорчук, М. В. Карпець, Л. С. Кайкан // Журнал нано- та електронної фізики. – 2015. – Т. 7, № 2. – С. 02012-1–02012-7.
15. Rashad, M. M. Controlling the composition, microstructure, electrical and magnetic properties of $LiFe_5O_8$ powders synthesized by sol gel auto-combustion method using urea as a fuel [Text] / M. M. Rashad, M. G. El-Shaarawy, N. M. Shash, M. H. Maklad, F. A. Afifi // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2015. – Vol. 374. – P. 495–501. doi: 10.1016/j.jmmm.2014.08.090
16. Ernst, F. O. Electrochemically active flame-made nanosized spinels: $LiMn_2O_4$, $Li_4Ti_5O_{12}$ and $LiFe_5O_8$ [Text] / F. O. Ernst, H. K. Kammler, A. Roessler, S. E. Pratsinis, W.J. Stark, J. Ufheil, P. Novák // J. Materials Chemistry and Physics. – 2007. – Vol. 101, Issue 2-3. – P. 372–378. doi: 10.1016/j.matchemphys.2006.06.014
17. Копяев, А. V. Structure ordering in Mg-Zn ferrite nanopowders obtained by the method of Sol-Gel autocombustion [Text] / А. V. Копяев, V. V. Moklyak, I. M. Gasyuk, I. P. Yaremiy, V.V. Kozub // Solid State Phenomena. – 2015. – Vol. 230. – P. 114–119. doi: 10.4028/www.scientific.net/ssp.230.114

18. Комлев, А. А. Формирование наночастиц железо-магниевои шпинели при дегидратации соосаженных гидроксидов магния и железа [Текст] / А. А. Комлев, С. Илхан // Наносистемы: физика, химия, математика. – 2012. – Т. 3 (4). – С. 114–121.
19. Бітнева, А. В. Феритоутворення при термообробці системи гідроксидів магнію, заліза та хрому [Текст] / А. В. Бітнева // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – Т. 7, № 1. – С. 97–101.
20. Бітнева, А. В. Синтез ферит-хромітних порошоків методом гідроокисного співосадження [Текст]: тез. допов. наук.-практ. конф. / А. В. Бітнева, М. П. Матківський // Природничі науки на межі століть (до 70-річчя природничо-географічного факультету НДПУ). – Ніжин: НДПУ ім. М. Гоголя, 2004. – С. 120–121.
21. Бітнева, А. В. Кристалохімічні параметри ферит-хромітів магнію, одержаних методом гідроокисного співосадження [Текст] / А. В. Бітнева, М. П. Матківський, І. П. Яремій // Вопросы химии и химической технологи. – 2005. – № 1. – С. 80–82.
22. Пат. 86201 (Україна), МПК C01G 49/00, C01F 5/00. Спосіб одержання ферит-хромітів магнію шляхом сумісного осадження гідроксидів [Текст] / Луцась А. В., Матківський М. П. – Прик. нац. ун-т. – №200512223. – Заявл. 19.12.05. Опубл. 10.04.2009. – Оф. бюл. «Промислова власність». – № 7.
23. Матківський, М. П. Термогравіметричні дослідження ферит-хромітних шпінелей отриманих методом гідроокисного співосадження [Текст]: тез. допов. ІХ наук. конф. / М. П. Матківський, А. В. Бітнева // Львівські хімічні читання». – Львів, 2003. – С. Ф58.
24. Пуа, П. Соотношение между расстояниями анион-катион и параметрами решетки [Текст]: сб. статей / П. Пуа; под. ред. Ж. П. Сюше // Химия твердого тела. – М.: Металлургия, 1972. – С. 49–75.
25. Резницький, Л. А. Энергии предпочтения катионов и образование твердых растворов шпинелей [Текст] / Л. А. Резницький // Неорган. материалы. – 1984. – Т. 20, № 11. – С.1867–1869.
26. Таланов, В. М. Энергетическая кристаллохимия многоподрешоточных кристаллов [Текст] / В. М. Таланов. – Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского ун-та, 1986. – 157 с.
27. Матківський, М. П. Система характеристичних міжатомних відстаней. Помилковість застосування іонних радіусів в кристалохімії [Текст] / М. П. Матківський, І. Й. Перкатюк, С. С. Лісняк // Укр. хим. журнал. – 2003. – Т. 69, № 8. – С. 88–94.
28. Общие сведения. Строение вещества. Свойства важнейших веществ. Лабораторная техника. Т. I [Текст]: учеб. / под ред. Б. П. Никольского. – М.: Химия, 1966. – 1071 с.
29. Лісняк, С. С. Кристаллоквазіхімічний механізм високотемпературних превращень на шпинелідних соединениях [Текст]: дис. ... д-р. хим. наук / С. С. Лісняк. – Львов, 1993. – 244 с.
30. Логинова, И. Я. Активное состояние продуктов разложения солей и его влияние на формирование керамической структуры и магнитные свойства ферритов [Текст]: сб. статей / И. Я. Логинова, Ю. Д. Третьяков; под ред. К. П. Белова, Ю. Д. Третьякова. – Магнитные и кристаллохимические исследования ферритов. – М.: Изд-во МГУ, 1971. – С. 239–271.