

669.017(043)

Г 951



Министерство высшего и среднего специального
образования СССР

Челябинский политехнический институт
им. Ленинского комсомола

На правах рукописи

Аспирант ГУРЕВИЧ С.П.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ОБМЕНА МЕЖДУ КАТИОНАМИ
ЖЕЛЕЗА В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ ОКСИДЫ МАГНИИ В ВЕЩЕСТВЕ

Специальность 05.321
Металлургия черных металлов
(Теория металлургических процессов)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени кандидата
технических наук

ЧПИ

ЧЕЛЯБИНСК, 1970

Работа выполнена в лаборатории кафедры "Физико-химические исследования металлургических процессов" Челябинского политехнического института.

Научные руководители: доктор технических наук, профессор КОЖУРОВ В.А., кандидат технических наук, доцент МИХАЙЛОВ Г.Г.

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор ВОРОНЦОВ Е.С., кандидат физико-математических наук, доцент ПИСАРЕВ Н.М.

Ведущее предприятие - Институт металлургии УФАН СССР, г. Свердловск.

Автореферат разослан " 29 " сент. 1970 г.

Защита диссертации состоится " 4 " ноября 1970 г. на заседании Совета по присуждению учёных степеней Челябинского политехнического института (г. Челябинск, проспект им. В.И. Ленина, 76, главный корпус).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Просим Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Совета или прислать отзыв (отзыв присылается в 2-х экземплярах, заверенных печатью).

УЧЁНЫЙ СЕКРЕТАРЬ СОВЕТА
доцент, канд. техн. наук

В.Н. Гончар

(В.Н. ГОНЧАР)



Министерство высшего и среднего специального
образования СССР

Челябинский политехнический институт
им. Ленинского комсомола

На правах рукописи

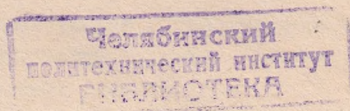
Аспирант ГУРЕВИЧ С.Д.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ОБМЕНА МЕЖДУ КАТИОНАМИ
ЖЕЛЕЗА В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ ОКИСИ МАГНИЯ В ВЕЩЕСТВЕ

Специальность 05.321 *05.16.03*
Металлургия черных металлов
(Теория металлургических процессов)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени кандидата
технических наук



Работа выполнена в лаборатории кафедры "Физико-химические исследования металлургических процессов" Челябинского политехнического института.

Научные руководители: доктор технических наук, профессор КОЖЕУРОВ В.А., кандидат технических наук, доцент МИХАЙЛОВ Г.Г.

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор ВОРОНЦОВ Е.С., кандидат физико-математических наук, доцент ПИСАРЕВ Н.М.

Ведущее предприятие - Институт металлургии УФАН СССР, г. Свердловск.

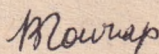
Автореферат разослан " _____ " 1970 г.

Защита диссертации состоится " _____ " 1970 г.
на заседании Совета по присуждению учёных степеней Челябинского политехнического института (г. Челябинск, проспект им. В.И. Ленина, 76, главный корпус).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Просим Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Совета или прислать отзыв (отзыв присылается в 2-х экземплярах, заверенных печатью).

УЧЁНЫЙ СЕКРЕТАРЬ СОВЕТА
доцент, канд. техн. наук



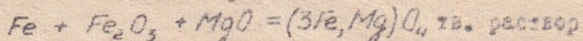
(В.Н. ГОНЧАР)

В В Е Д Е Н И Е

В настоящее время теория металлургических процессов достигла значительного прогресса в описании свойств различных шлаковых расплавов, причём наиболее плодотворным оказалось предположение о полной электролитической диссоциации компонентов расплавленных шлаков. Разработанная В.А. КОЖУРОВЫМ /1/ статистическая теория ионных растворов является наиболее удачной попыткой /2/ представить в количественной форме состояние нескольких компонентов расплавленного шлака, описать процессы взаимодействия шлаковых и газовых фаз и распределение компонентов между металлом и шлаком. Оказалось, что для определения активности FeO в оксидных расплавах необходимо учитывать непрерывный обмен электронами между ионами Fe^{3+} и Fe^{2+} . Механизм этого обмена в вюстите FeO_{1+x} был изучен Г.Г. МИХАЙЛОВЫМ и В.А. КОЖУРОВЫМ /3/. Было бы очень интересно исследовать указанный обмен в системах, приближенных к шлаковым. Естественно, что такое исследование надо начинать с простейших систем. В связи с этим и было предпринято исследование электронного обмена между катионами железа в твёрдых растворах окиси магния в вюстите методами измерения электропроводности и коэффициента термоэдс.

Методика эксперимента и результаты измерений

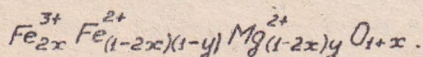
Измерения электропроводности и коэффициента термоэдс проводились на поликристаллических образцах, полученных в результате твёрдофазной химической реакции:



В качестве исходных веществ для приготовления образцов

магнезиовивститита использовались тщательно просушенные окись железа марки "Ч.Д.А.", железо карбонильное марки "особо чистое" и прокаленная при 1000°C окись магния марки "Х.Ч."

Состав смеси указанных веществ задавался формулой магнезиовивститита:



Здесь $(1 + x)$ - число молей кислорода, приходящееся на 1 моль катионов; y - доля двухвалентных ионов железа, замещенных ионами магния, т.е. отношение $\frac{\text{Mg}^{\text{2+}}}{\text{Fe}^{\text{2+}} + \text{Mg}^{\text{2+}}}$. Из тщательно перетёртой смеси под давлением $2,5 \text{ тсм}^{-2}$ прессовались цилиндрические брикеты высотой 20 - 25 мм и диаметром 10 мм; далее брикеты спекались непрерывно в течение 80 часов в вакууме (10^{-4} мм рт.ст.) при температуре $1050 - 1100^{\circ}\text{C}$. По окончании спекания кварцевая трубка с образцами охлаждалась в струе воды. Полученные таким образом образцы подвергались химическому анализу с целью уточнения их состава. Точность определения $\frac{\text{O}}{\text{Fe}}$ составляла 0,002. Всего было приготовлено 9 серий образцов со значениями величины $(1 + x)$, равными 1,055; 1,066; 1,072; 1,078; 1,090; 1,096; 1,103; 1,114; 1,121. Величина y принимала значения 0,01; 0,05; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40; 0,50; 0,60.

Для расчёта концентрации ионов трёхвалентного железа определялся параметр решётки магнезиовивститита. Рентгеновская съёмка проводилась на дифрактометре УРС-50М в FeK_{α} - излучении. Исследование показало, что параметр решётки линейно уменьшается с увеличением величины $(1 + x)$ при фиксированных значениях y . Зная параметр решётки и состав образца, далее нетрудно найти концентрацию трёхвалентных ионов железа.

Измерения электропроводности проводились в вакууме (10^{-4} мм рт.ст.) при температурах $700 - 1100^{\circ}\text{C}$ потенциометрическим методом с коммутацией тока, текущего через образец. Образец магнезиовивститита при помощи специального устройства зажимался между двумя платиновыми токоподводящими пластинками; падение напряжения на участке образца измерялось при помощи танталовых зондов. Некоторые результаты измерений электропроводности представлены на рис. 1 - 3. Из рис. 1 видно, что электропроводность

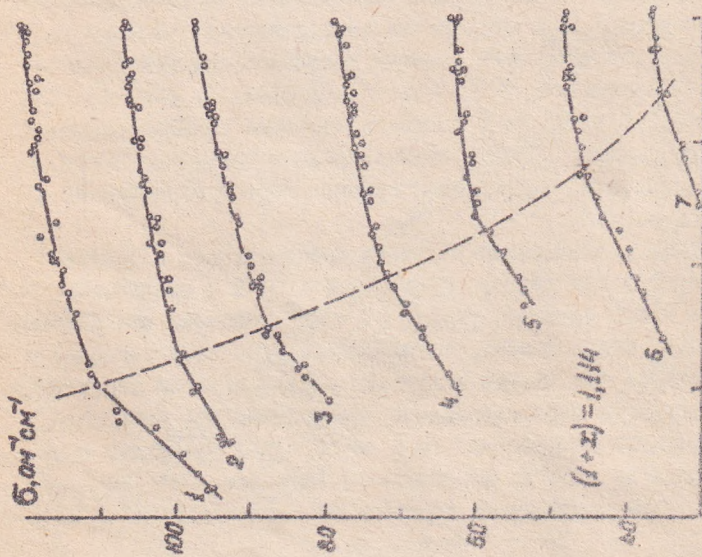


РИС.1 ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ. У: F-0,01; 2-0,05; 3-0,10; 4-0,20; 5-0,50; 6-0,60; 7-0,50

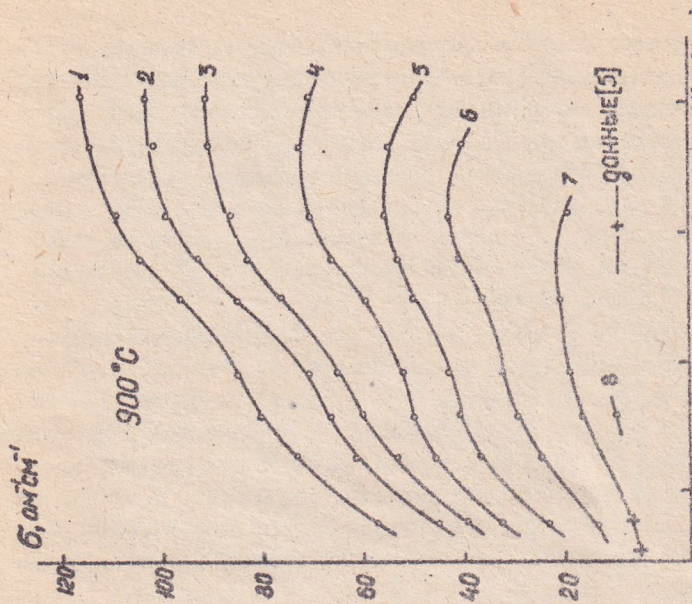


РИС.2 ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ОТ МАГНЕЗИЙНОСТИ ОТ (1+z). У: 1-0,01; 2-0,05; 3-0,10; 4-0,20; 5-0,30; 6-0,40; 7-0,50; 8-0,60

магнезиовюстита растёт с температурой, что свидетельствует о полупроводниковом характере проводимости в магнезиовюстите. При определенных температурах линии температурной зависимости электропроводности претерпевают излом. При температурах меньших, чем температура излома, электропроводность уменьшается более резко, что связывают с выделением шпинельной фазы и образованием смеси шпинели и магнезиовюстита переменного состава. Для подтверждения этого мнения проводился фазовый анализ образцов, закаленных от температуры на 50 - 60°С меньшей, чем температура излома; анализ указал, что мы действительно наблюдаем выделение шпинельной фазы. Из рис. 2, 3 видно, что с увеличением степени окисленности (I + x) электропроводность магнезиовюстита растёт, а с увеличением Y уменьшается. Качественно зависимость $\sigma = \sigma(I + x)$ совпадает с аналогичной зависимостью для "чистого" вюстита /3, 4/. Из рис. 2 видно, что измеренные нами величины электропроводности хорошо согласуются с данными работы /5/ для сходных по составу образцов магнезиовюстита.

Зависимость $\sigma = \sigma(Y)$ ранее не исследовалась.

По изломам на температурных зависимостях электропроводности магнезиовюстита была определена температурная зависимость положения высококислородной границы магнезиовюститной области на диаграмме состояний $FeO-MgO-Fe_2O_3$ (табл. I, рис. 4). Из рис. 4 и табл. I видно, что высококислородная граница смещается в сторону больших содержаний кислорода в магнезиовюстите.

Определенные нами положения границы хорошо согласуются с данными работы /6/.

Измерения коэффициента термоэдс производились в вакууме (10^{-4} мм рт.ст.) при температурах 700 - 1100°С с градиентом температуры вдоль образца, равным 20 - 25°. Образец магнезиовюстита зажимался между спаями платино-платинородиевых термопар в капсуле, которая при помощи вакуумной вертушки могла перемещаться вдоль вакуумной водосохлаждаемой микроречи, что позволяло изменять градиент температуры от 5 до 50° при различных температурах вплоть до 1200°С. Исследование показало, что с повышением температуры коэффициент термоэдс α незначительно увеличи-

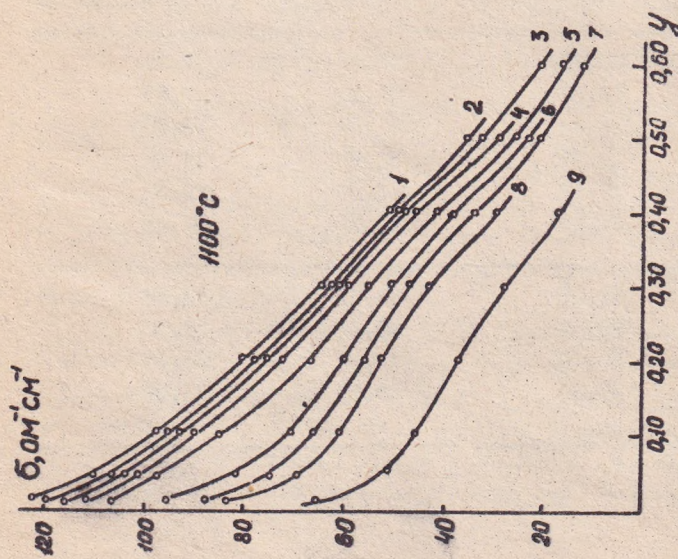


Рис.3 Зависимость электропроводности магнетиовуститной от χ (I-X):
 1-1,21; 2-1,14; 3-1,103; 4-1,096; 5-1,090;
 6-1,078; 7-1,072; 8-1,066; 9-1,055

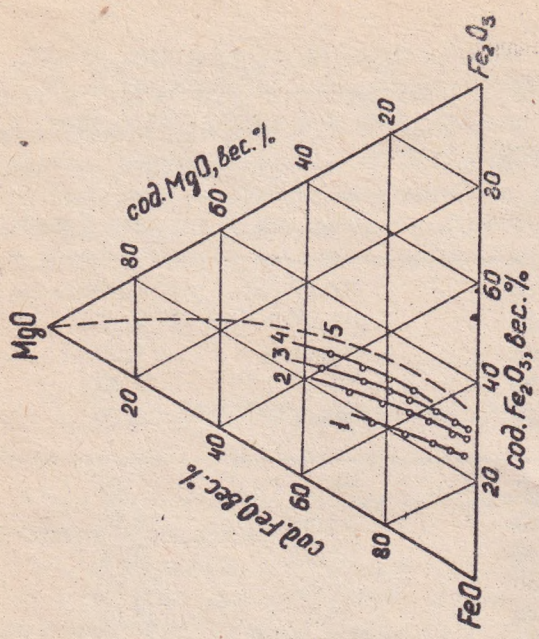


Рис.4 Положение высокоокислородной границы магнетиовуститной области. t, °C: 1-750; 2-850; 3-950; 4-1050; 5-1150 (данные [6])

Таблица I. Граничные составы магнезиовестита, находящегося в равновесии с механической смесью шпинельной фазы и магнезиовестита переменного состава

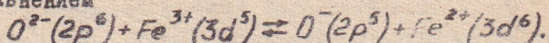
$t, ^\circ\text{C}$	Вес. % Fe_2O_3	Вес. % FeO	Вес. % MgO
750	22,80	74,97	2,23
	22,17	73,25	4,57
	21,36	69,60	9,03
	20,35	64,20	15,43
	18,96	59,04	22,10
850	25,92	72,06	2,02
	25,64	69,99	4,37
	25,48	65,34	9,18
	24,97	60,47	14,56
	24,06	55,27	20,67
	21,73	50,13	28,14
950	29,23	67,56	4,21
	29,07	63,34	7,59
	28,46	57,54	14,00
	27,74	52,60	19,66
	26,64	47,00	26,36
	24,28	41,11	34,61
1050	31,01	55,61	18,38
	30,59	50,51	18,90
	30,29	44,67	25,04
	27,88	39,16	32,96

вается, причём по мере увеличения $(I + x)$ температурная зависимость α ослабевает. С увеличением $(I + x)$ коэффициент термоэдс нелинейно уменьшается, а с увеличением U нелинейно увеличивается. Следует отметить, что так по абсолютной величине, так и по характеру зависимости наши данные по коэффициенту термоэдс хорошо согласуются с данными работы /7/. Для всех составов и температур знак α свидетельствует о дырочной проводимости в магнезиовестите.

Обсуждение результатов эксперимента

При обсуждении результатов эксперимента мы исходили из следующих предположений:

1. Проводимость в магнезиовестите осуществляется дырками в 2p-зоне кислородной подрешётки, которые появляются в ней в результате перехода части электронов из 2p-зоны на $3d^6$ -акцепторные уровни катионов Fe^{3+} . Этот процесс можно описать следующим уравнением



2. Проводимость окиси магния весьма незначительна и составляет $10^{-6} + 10^{-10}$ $cm^{-1} \cdot cm^{-1}$. Поэтому разумно предположить, что введенные в раствор ионы Mg^{2+} не образуют зоны проводимости или системы донорных или акцепторных уровней, проводимость по которым сопровождалась бы энергетическими затратами, сравнимыми с энергией перехода электрона из 2p-зоны на $3d^6$ -акцепторные уровни Fe^{3+} .

3. По данным работы /8/ число переноса для ионов железа в вестите составляет $2 \cdot 10^{-4}$. Поэтому вестит и магнезиовестит являются преимущественно электронными (дырочными) полупроводниками, что позволяет при расчёте электропроводности магнезиовестита пренебречь переносом заряда посредством ионов железа.

Анализ оптических свойств оксидов $3d$ -металлов и всё

изложенное выше позволяет изобразить структуру энергетических зон в магнезиовюстите так, как это показано на рис. 5.

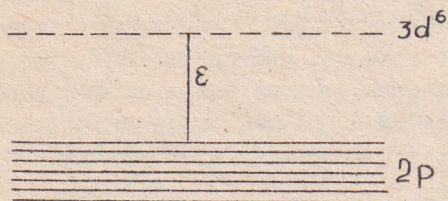


Рис. 5 Структура энергетических зон в магнезиовюстите

Условимся отсчитывать энергию от верхнего края 2p-зоны. В основу расчёта положим, как обычно, соотношение

$$\sigma = C_{\emptyset} e \mu_{\emptyset}, \quad (1)$$

где σ - удельная электропроводность; C_{\emptyset} - концентрация дырок в 2p-зоне; μ_{\emptyset} - подвижность дырок; e - заряд электрона (дырки). Найдем число дырок в 2p-зоне кислородной подрешётки для такого количества магнезиовюстита, которое содержит z молей MgO , $(1 - z)$ молей FeO и n молей Fe_2O_3 . В этом количестве магнезиовюстита будет $2nN_0$ акцепторных уровней, где N_0 - число Авогадро.

Тогда число электронов на акцепторных уровнях определится распределением Ферми-Дирака:

$$N_A = \frac{2nN_0}{\frac{1}{2} \exp\left(\frac{\epsilon - \mu}{kT}\right) + 1}, \quad (3)$$

где N_A - количество электронов на акцепторных уровнях;

ϵ - энергия электронов на акцепторных уровнях;

μ - химический потенциал электронов.

Множитель $\frac{1}{2}$ перед экспонентой в (3) учитывает спиновое вырождение акцепторных уровней.

Число дырок в $2p$ -зоне кислородной подрешётке определится из выражения:

$$N_{\bullet} = \int_0^{\infty} \frac{2g(\varepsilon') d\varepsilon'}{\exp\left(\frac{\varepsilon' + \mu}{kT}\right) + 1} \quad (4)$$

Здесь $g(\varepsilon') d\varepsilon'$ - число квантовых состояний в энергетической зоне в интервале энергии $d\varepsilon'$.

Плотность состояний

$$g(\varepsilon') = 2\pi V \left(\frac{2m^*}{h^2}\right)^{3/2} \varepsilon'^{1/2}, \quad (5)$$

где V - объём исследуемого вещества;

m^* - эффективная масса носителей;

ε' - энергия носителей.

Тогда

$$N_{\bullet} = 4\pi V \left(\frac{2m^*}{h^2}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon'^{1/2} d\varepsilon'}{\exp\left(\frac{\varepsilon' + \mu}{kT}\right) + 1} \quad (6)$$

Обозначим $-\frac{\mu}{kT} = \eta$, $\frac{\varepsilon'}{kT} = \xi$ и $\frac{\varepsilon'}{kT} = \xi'$ и получим

$$N_{\bullet} = 4V \left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2}\right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{\xi'^{1/2} d\xi'}{\exp(\xi' - \eta) + 1} \quad (7)$$

• Интеграл в правой части (7) есть интеграл Ферми

$$F_{1/2}(\eta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{\xi'^{1/2} d\xi'}{\exp(\xi' - \eta) + 1}$$

Если $\eta < 1,3$, то интеграл Ферми $F_{1/2}(\eta)$ аппроксимируется

выражением $\frac{\exp(\eta)}{1 + 0,27\exp(\eta)}$ с ошибкой в пределах $\pm 3\%$;

такая точность вполне достаточна при определении концентрации носителей тока. Вводя ещё одно обозначение $N_v = 2 \left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2}\right)^{3/2}$,

получим окончательно

$$N_{\bullet} = V N_v \frac{\exp(\eta)}{1 + 0,27\exp(\eta)} \quad (8)$$

Так как число электронов на акцепторных уровнях равно числу дырок в зоне проводимости, то

$$VN_v \frac{\exp(\eta)}{1+0.27\exp(\eta)} = \frac{2nN_0}{\frac{1}{2}\exp(\xi+\eta)+1} \quad (9)$$

Последнее уравнение позволяет рассчитать приведенный химический потенциал электронов в магнизовьестите,

$$\eta = \ln \left[\left(0.27 \frac{c}{N_v} - 1 \right) + \sqrt{\left(1 - 0.27 \frac{c}{N_v} \right)^2 + 2 \frac{c}{N_v} \exp(\xi)} \right] - \xi \quad (10)$$

и концентрацию дырок в зоне проводимости,

$$c_0 = \frac{N_0}{V} = \frac{2c}{\left(1 + 0.27 \frac{c}{N_v} \right) + \sqrt{\left(1 - 0.27 \frac{c}{N_v} \right)^2 + 2 \frac{c}{N_v} \exp(\xi)}} \quad (11)$$

Из общей теории полупроводников, имеющих зонную структуру /9/, следует, что удельная электропроводность

$$\sigma = c_0 e \mu_0 = AT^{-n} c_0. \quad (12)$$

Здесь T^{-n} учитывает температурную зависимость подвижности носителей, A учитывает зависимость подвижности носителей от состава.

Тогда электропроводность магнизовьестита,

$$\sigma = A' T^{-n} \frac{c}{\left(1 + 0.27 \frac{c}{N_v} \right) + \sqrt{\left(1 - 0.27 \frac{c}{N_v} \right)^2 + 2 \frac{c}{N_v} \exp(\xi)}} \quad (13)$$

где $2A = A'$.

Вид выражения (13) требует, чтобы график этой функции, построенный в координатах

$$\lg \sigma T^n - \lg \frac{c}{\left(1 + 0.27 \frac{c}{N_v} \right) + \sqrt{\left(1 - 0.27 \frac{c}{N_v} \right)^2 + 2 \frac{c}{N_v} \exp(\xi)}} \quad ,$$

был прямой линией с угловым коэффициентом, равным единице. Поэтому величины n и $\xi = \frac{\epsilon}{kT}$ следует подобрать на основании экспериментальных данных таким образом, чтобы это условие выполнялось. Оказалось, что условие линейности выполняется, если положить $n = 3/2$. Это означает, что рассеяние носителей в магнизовустите происходит, в основном, на тепловых колебаниях решётки. Необходимый угловой коэффициент (равный единице) достигался варьированием ϵ . Таким образом мы определили энергии активации электропроводности магнизовустита для всех составов. Результаты расчёта ϵ представлены в таблице 2.

Таблица 2. Зависимость ϵ от состава магнизовустита

Y	!0,01	! 0,05	! 0,10	! 0,20	! 0,30	! 0,40	! 0,50	! 0,60
I + x								
I,055	0,393	0,412	0,420	0,430	0,446	0,462		
I,066	0,368	0,381	0,396	0,407	0,421	0,445		
I,072	0,364	0,376	0,388	0,400	0,412	0,437	0,456	0,462
I,078	0,357	0,368	0,379	0,392	0,405	0,430	0,448	
I,090	0,340	0,354	0,365	0,375	0,388	0,413	0,430	0,438
I,096	0,320	0,335	0,349	0,365	0,378	0,402	0,419	
I,103	0,312	0,325	0,337	0,351	0,367	0,389	0,409	0,425
I,114	0,299	0,312	0,320	0,338	0,349	0,369	0,391	
I,121	0,292	0,305	0,311	0,326	0,338	0,357		

Анализ зависимости энергии активации электропроводности от состава показал, что вид зависимостей $\sigma = \sigma(I + x)$ и $\sigma = \sigma(Y)$ определяется видом зависимостей $\epsilon = \epsilon(I + x)$ и $\epsilon = \epsilon(Y)$.

Изменение величины A с $(I + x)$ весьма мало и компенсируется ошибкой ($\pm 3\%$), вносимой аппроксимацией интеграла Ферми выражением $\frac{\exp(\eta)}{1 + 0,27\exp(\eta)}$; в то же время с увеличением Y величина A уменьшается значительно. Таким образом, увеличение Y приводит к увеличению энергии активации, уменьшению подвижности μ , в конечном счёте, уменьшению электропроводнос-

ти. Наоборот, увеличение степени окисленности магнезиовюстита $(I + x)$ приводит к увеличению электропроводности за счёт увеличения концентрации акцепторных уровней и снижения \mathcal{E} . Из изложенного выше можно заключить, что термодинамическая неразличимость ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} вполне объясняется наличием подвижных дырок в 2p-зоне кислородной подрешётки; непрерывный электронный обмен происходит не непосредственно, а через 2p-зону кислородной подрешётки. Электронный обмен между катионами железа в свою очередь объясняется снижением энергии $3d^6$ - уровней с увеличением степени окисленности магнезиовюстита. Это снижение является мерой косвенного обменного взаимодействия между ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} .

Из теории кинетических явлений в полупроводниках /9/, имеющих зонную структуру, следует, что коэффициент термоэдс

$$\alpha = \frac{k}{e} \left\{ \frac{(z + 5/2)F_{z+3/2}(\eta)}{(z + 3/2)F_{z+1/2}(\eta)} - \eta \right\}. \quad (14)$$

Если рассеяние носителей происходит на тепловых колебаниях решётки, то $\gamma = -1/2$. С учётом этого получим из (14)

$$\alpha = \frac{k}{e} \left[2 \frac{F_z(\eta)}{F_0(\eta)} - \eta \right].$$

Необходимые для расчёта значения η определялись по формуле (10). (Расчёт приведённого химического потенциала показал, что степень вырождения газа носителей в магнезиовюстите увеличивается с увеличением степени окисленности магнезиовюстита $(I + x)$ и убывает с увеличением Y). Значения $F_j(\eta)$ протабулированы в монографии БЛЕКМОРА /10/.

Расчётные изотермы коэффициента термоэдс магнезиовюстита подтверждают экспериментально полученные зависимости $\alpha = \alpha(I + x)$ и $\alpha = \alpha(Y)$, что свидетельствует о том, что магнезиовюстит является вырожденным дырочным полупроводником с проводимостью в 2p-зоне кислородной подрешётки. Вид расчётных и экспериментальных изотерм коэффициента термоэдс магнезиовюсти-

та подтверждает полученную зависимость энергии активации от состава магнезиовюститита.

В Н В О Д И

1. Исследована зависимость удельной электропроводности твёрдых растворов окиси магния в вюстите в интервале 700–1100°С и в широкой области составов. Установлено, что электропроводность увеличивается с ростом степени окисленности магнезиовюститита и с температурой; введение в раствор катионов магния снижает электропроводность магнезиовюститита.

2. По координатам точек излома кривых температурной зависимости электропроводности магнезиовюститита установлено положение высокоокислородной границы магнезиовюститного поля на диаграмме состояний $FeO-MgO-Fe_2O_3$ при температурах 750, 850, 950, 1050°С. Отмечено, что с увеличением температуры граница смещается к стороне Fe_2O_3-MgO треугольника концентраций.

3. Исследована зависимость коэффициента термоэда магнезиовюститита от температуры и состава. Установлено, что магнезиовюстит обладает проводимостью р-типа.

4. На основании анализа экспериментальных данных показано, что магнезиовюстит является вырожденным дырочным полупроводником; с увеличением степени окисленности твёрдых растворов окиси магния в вюстите энергия активации электропроводности уменьшается, что является мерой обменного взаимодействия между катионами железа; с увеличением отношения $\frac{Mg^{2+}}{Fe^{2+}+Mg^{2+}}$ энергия активации электропроводности увеличивается.

Увеличение электропроводности с увеличением степени окисленности магнезиовюститита объясняется увеличением концентрации акцепторных уровней и снижением

E . Наоборот, увеличение отношения $\frac{Mg^{2+}}{Fe^{2+}+Mg^{2+}}$ уменьшает электропроводность магнезиовюститита за счёт увеличения энергии активации электропроводности и уменьшения подвижности носителей.

5. Произведён расчёт коэффициента термоэдс магнезиовистита. Расчёт даёт лишь качественное согласие между экспериментальной и расчётной величинами коэффициента термоэдс и подтверждает вид зависимости энергии активации от состава.

6. Анализ экспериментальных и расчётных данных по электропроводности и коэффициенту термоэдс магнезиовистита даёт основания полагать, что электронный обмен между катионами железа в твёрдых растворах окиси магния в вистите происходит через 2p-зону кислородной подрешётки. Указанный механизм обмена сохраняется и при больших содержаниях окиси магния в вистите. Последнее позволяет объяснить неразличимость катионов железа в оксидных системах, содержащих незначительное количество окислов железа.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. КОЖЕУРОВ В.А. Термодинамика металлургических шлаков, Металлургияиздат, Свердловск, 1955
2. ФИЛИППОВ С.И. Теория металлургических процессов, "Металлургия", М., 1967, стр. 217
3. КОЖЕУРОВ В.А., МИХАЙЛОВ Г.Г., Журнал физической химии, XVI, 2892 1967
4. АРИЯ С.М., БРАЧ Б.Я. Физика твёрдого тела, 5, 3496 (1963)
5. АРИЯ С.М., БРАЧ Б.Я., ВЛАДИМИРОВА В.А. Известия АН СССР, Неорганические материалы, 3, 2118 (1967)
6. Kutsura T., Kimura S., Bull. Chem.Soc. Japan, 38, 168 (1965)
7. Hillegean W.J., Wagner J.B., Jr. Phys. letters 25A, 712 (1967)
8. Himmel L., Mehl B.F., Birchenall C.E., J. Metals Trans., 4, 827 (1953)
9. АНСЕЛМ А.И. Введение в теорию полупроводников. Физматгиз, М. - Л., 1962
10. БЛЕКМОР Дж. Статистика электронов в полупроводниках, "Мир", М., 1964

Результаты работы опубликованы:

1. ГУРЕВИЧ С.Ю., КОЖЕУРОВ В.А., МИХАЙЛОВ Г.Г. Исследование электропроводности твердых растворов окиси магния в вестите. Материалы конференции по некоторым проблемам теории растворов и химических соединений, г. Новокузнецк, апрель, 1969
2. МИХАЙЛОВ Г.Г., ГУРЕВИЧ С.Ю., КОЖЕУРОВ В.А., ЛЯКССОВ А.А. О неразличимости ионов железа в магнезиевестите. Журнал физической химии, XIII, 3126 (1969)
3. ГУРЕВИЧ С.Ю., МИХАЙЛОВ Г.Г., КОЖЕУРОВ В.А., ФРЕЙДЛИНА Т.Г. Электропроводность системы *Fe-Mg-O* в области магнезиевестита. Сб. трудов ЧПИ № 66, 1970

Результаты работы должны на:

1. Международном симпозиуме по металлургии и металлостроению, Москва, 1968
2. Всесоюзной конференции по термодинамике окисных и сульфидных растворов, Свердловск, 1968
3. XXI, XXII, и XXIII научно-технических конференциях Челябинского политехнического института.

Тех.редактор Прокофьева Т.И.

ФБ 10830 - 21/IX-70г. Сдано в печать 21/IX-70г. Формат 80х90 1/16. Объем
1,26 п.л.; 1 уч.-изд.листа. Отпечатано на "Ротапринте" ЧПИ. Тираж 120 экз.
Заказ № 219.