

КИНЕТИКА, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И МЕХАНИЗМ
СИНТЕЗА ФЕРРИТОВ И ОКСИДНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

II. СИНТЕЗ ФЕРРИТОВ И ОКСИДНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Л. Е. САРКИСЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 23 VII 1985

Методом термогравиметрического и дифференциально-термического анализа исследованы превращения в системах $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—NiO—NH}_4\text{Cl}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—NiO—CoO—NH}_4\text{Cl}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—NiO—MoO}_3\text{—NH}_4\text{Cl}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—NiO—CoO—CuO—NH}_4\text{Cl}$. Показано, что добавление в оксидные шихты до 4% хлористого аммония значительно активизирует процесс взаимодействия компонентов, способствуя полноте протекания реакций ферритообразования с выделением гомогенных сложных оксидов на основе железоникелевой шпн-нели.

Рис. 3, библиографические ссылки 11.

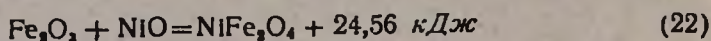
Для протекания химических реакций в твердой фазе необходим непосредственный контакт между реагирующими компонентами, который существенным образом зависит от размеров и формы частиц и их взаимного расположения. Гомогенность образующихся соединений в значительной степени определяется однородностью шихты, т. к. диффузионные процессы протекают весьма медленно. Добавление в оксидные шихты небольшого количества хлористого аммония позволяет без применения операций сверхтонкого помола и измельчения (используемых обычно при производстве ферритов керамической технологией) осуществлять синтез оксидных соединений в условиях повышенного контактирования частиц. Газообразные продукты, образующиеся в результате термического разложения хлористого аммония [1], заполняют реакционное пространство (поры и пустоты между зернами оксидов) и хемосорбируются на поверхности твердых частиц. Таким образом, появляется более развитая реакционная поверхность раздела, обеспечивающая фронт активного гетерогенного взаимодействия.

В настоящей работе приводятся данные исследований процессов получения сложных оксидных соединений в этих условиях.

На рис. 1 и 2 сопоставлены дериватограммы эквимольной смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—NiO}$ и такой же смеси с добавлением 4% NH_4Cl . Обе дериватограммы сняты на приборе Q-1500D в аналогичных условиях: скорость нагрева $7,5^\circ\text{C/мин}$, тигель квази-изобарный (тип В), образцы в виде порошка массой 1,0 и 1,040 г, соответственно (без брикетирования), скорость движения диаграммной бумаги 2,0 мм/мин.

В системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—NiO}$ (рис. 1) наблюдаются умеренные изменения массы и теплового состояния смеси. Незначительная убыль массы (0,3%) в интервале до $660\text{—}670^\circ$ обусловлена удалением адсорбированной влаги и потерей избыточного кислорода закисью никеля. Это вызывает соответствующий эндотермический эффект на кривой ДТА.

При 650 ° начинает развиваться твердофазная реакция



протекающая в начальной стадии с достаточно высокой скоростью (образование феррита при 700° составляет около 20%). Процесс сопровождается экзотермическим эффектом, завершающимся при 720°. Затем скорость реакции резко падает, очевидно, из-за формирования довольно толстого слоя продукта реакции, т. к. дальнейшее образование NiFe_2O_4 лимитируется диффузией реагирующих катионов через этот слой.

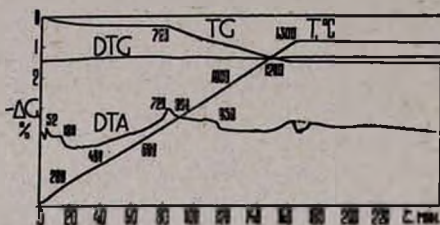


Рис. 1. Термограммы синтеза NiFe_2O_4 из эквимольной смеси порошков Fe_2O_3 и NiO твердофазной диффузией: TG — кривая изменения массы образца; DTG — дифференциальная кривая изменения массы; DTA — кривая дифференциально-термического анализа; T, °C — кривая нагрева образца.

В интервале 720—1200° на процесс ферритизации накладывается обеднение оксида железа кислородом (~1%), компенсирующее рост теплосодержания смеси. По мере стабилизации массы образца его теплосодержание начинает медленно возрастать до 1300°. Дальнейшая изотермическая выдержка при 1300° не сопровождается заметным изменением массы и теплового состояния образца. Появление пилловидного участка на кривой DTA после выдержки в течение 45—60 мин указывает на завершение ферритизации. По данным магнитного и рентгеноструктурного анализов, обработанный таким образом порошок представляет собой 100% NiFe_2O_4 . Острые экзотермические эффекты на пилловидном участке кривой DTA, вероятней всего, связаны с перескоками двух- и трехвалентных катионов с одной подрешетки шпинели в другую.

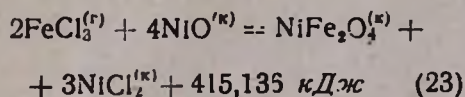
Изменения системы Fe_2O_3 — NiO —4% NH_4Cl характеризуются многоступенчатой потерей массы смеси и рядом тепловых эффектов (рис. 2). Совокупность данных химического, магнитного, дериватографического и рентгенофазового анализов показывает, что характер взаимодействий в системе в интервале до 350—370° почти полностью имитирует поведение Fe_2O_3 и NiO в отдельности по отношению к NH_4Cl [1].

Первая стадия (70—222°) характеризуется удалением незначительного количества (0,15%) адсорбированной влаги (70—140°) и протеканием твердофазной реакции (7) NiO с NH_4Cl , сопровождающейся небольшим эндотермическим эффектом при 180°. На эту реакцию затрачивается 2/3 NH_4Cl .

В интервале 222—262° потери массы незначительные. Однако теплосодержание смеси резко повышается, по-видимому, из-за пока еще не расшифрованной реакции с экзотермическим эффектом. Затем следуют эндотермический эффект с максимумом при 300° и интенсивное изменение массы (262—303°), обусловленные разложением остальной части NH_4Cl (находящейся в контакте с частицами Fe_2O_3) и взаимодействием паров выделившегося HCl с Fe_2O_3 и NiO по реакциям (2) и (9) [1], соответственно.

Реакции (2) и (9) сопровождаются экзотермическим эффектом, что способствует повышению теплосодержания образца. Образующийся FeCl_3 расплавляется при 303° и начинает медленно испаряться.

В третьей стадии процесса глубокая эндотермия, завершающаяся при 365° , является результатом разложения комплексного соединения NH_4NiCl_3 по реакции (8), а последующий экзотермический эффект, по-видимому, вызван комбинированным действием реакций (2) и (9) дополнительного хлорирования Fe_2O_3 и NiO , а также протеканием обменной реакции между находящимися в порошковой смеси газообразным FeCl_3 и частицами NiO .



Протекание этой реакции термодинамически обоснованно. Изменение энергии Гиббса при 365° составляет

$$\Delta G_{(23)}^\circ = -228,012 \text{ кДж/моль NiFe}_2\text{O}_4.$$

Как показывают рентгенофазовый и магнитный анализы, закаленный от 400° порошок действительно содержит до 1% NiFe_2O_4 . При 550° содержание феррита никеля в смеси достигает 4,5—5,0%. Имеется заметное количество конденсированных фаз NiCl_2 и FeCl_2 . Последнее, по-видимому, образуется в результате превращения FeCl_3 .

Судя по данным авторов [2—8], изучавших твердофазную систему Fe_2O_3 — NiO , и нашим исследованиям, температура первичной формации феррита составляет 690 — 780° . При более низких температурах твердофазная диффузия не играет заметной роли. Поэтому образование NiFe_2O_4 в системе Fe_2O_3 — NiO — NH_4Cl при температурах до 400° можно объяснить взаимодействием только через газовую фазу, т. е. реакциями, имеющими чисто химическую природу.

Первый этап (стадии I—III), характеризующийся интенсивными изменениями массы и теплового состояния смеси, завершается при 370° . В результате претерпеваемых гетерогенных превращений на поверхности оксидов образуются хлориды металлов, обладающие аномально высокой подвижностью катионов при умеренных температурах. Увеличивается поверхность раздела. Резко повышается теплосодержание смеси (см. кривую DTA), что в свою очередь, является предпосылкой для активации диффузионных процессов. Образуются центры кристаллизации феррита, что сопровождается ростом ферритной фазы.

При дальнейшем нагреве в интервале 370 — 650° масса образца изменяется очень незначительно (0,26%). Кривая TG имеет линейный характер. Теплосодержание постепенно уменьшается. Непрерывное повы-

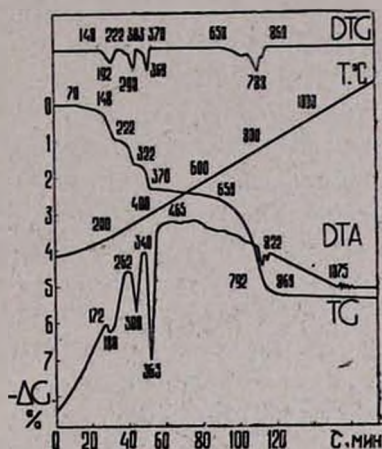
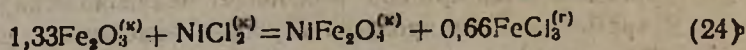
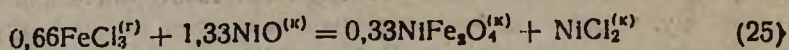


Рис. 2. Термограммы синтеза NiFe_2O_4 из эквимольной смеси порошков Fe_2O_3 и NiO с добавлением 4% NH_4Cl . Обозначения те же, что и на рис. 1.

шение содержания феррита (при 650° около 35%) указывает на активное протекание диффузионных процессов по циклически повторяющимся реакциям:



$\Delta G_{\tau(24)}^0 = 91,11 - 0,097 \cdot T$ кДж/моль феррита



$\Delta G_{\tau(25)}^0 = -373,29 + 0,293 \cdot T$ кДж/моль феррита.

Начиная от 650° наблюдается значительное ускорение изменения массы навески. Вместе с тем резко возрастает содержание феррита (72—75% при 800°). Очевидно, что при ~680° $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ начинает переходить в активную γ -фазу, и вместе с гетерогенными реакциями (24) и (25) получает развитие твердофазная диффузия по реакции (22).

Появление эндотермических эффектов в интервале 668—822° указывает на то, что взаимодействие оксидов с хлоридами, очевидно, происходит при одновременном термическом разложении NiCl_2 и FeCl_2 кислородом воздуха, проникшим в полость тигля из печного пространства. Активация ферритообразования в этом интервале объясняется повышением реакционной способности твердых тел во время кристаллографических превращений [9].

Освободившийся газообразный хлор через лабиринтную канавку тигля покидает реакционное пространство. При 920° потеря массы полностью прекращается, а нивелирование кривой DTA и появление пилотидного участка при 1075° указывают на полное завершение процесса ферритизации.

Магнитный и рентгеноструктурный анализы показали, что обожженная таким образом до 1100° эквимольная смесь $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—NiO}$ (с добавлением 4% NH_4Cl) представляет собой однофазный феррит никеля NiFe_2O_4 со структурой шпинели.

Интересно сопоставление кинетических кривых образования стехиометрического феррита никеля в порошковых смесях твердофазной диффузией (рис. 3а) и с добавлением в шихту 4% NH_4Cl (рис. 3б) в изотермических условиях нагрева. Эксперименты осуществляли в цилиндрических кварцевых тиглях диаметром 10 мм. Герметизацию тиглей, содержащих NH_4Cl , производили замазкой из тонкомолотого маршалита на жидком стекле. Тигли с навеской вводили в электрическую печь, предварительно нагретую до заданной температуры. Через определенные промежутки изотермического нагрева тигли извлекали из печи и образец закаливали на воздухе. Количество образовавшегося феррита определяли двумя независимыми методами—химическим и магнитным (см. методику в [1]).

Из приведенных графиков видно, что в оксидной смеси с NH_4Cl феррит никеля образуется при более низких температурах и небольших выдержках. На 100—200° снижается температура первичной формации феррита, а температура конечного ферритообразования при одинаковых продолжительностях нагрева в среднем на 250° ниже, чем в случае получения феррита твердофазной диффузией. Отчетливо видно резкое

ускорение ферритизации при переходе от 700 к 800° и более. Это объясняется комбинированным действием разложения хлоридов и интенсивного перехода оксида железа в γ -фазу (имеющую структуру дефектной шпинели с вакансиями по катионам железа [10]), способствующих активации ферритизации.

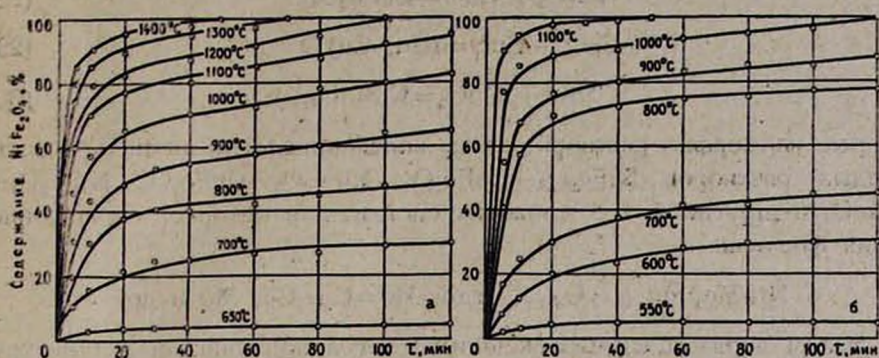
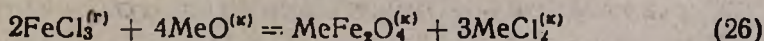


Рис. 3. Кинетика образования NiFe_2O_4 в эквимольных смесях Fe_2O_3 — NiO при различных температурах: а — без NH_4Cl в открытых, б — с 4% NH_4Cl в герметизированных тиглях.

В случае нестехиометрии по железу избыточный Fe_2O_3 при 650—850° переходит в дефектный γ - Fe_2O_3 со шпинельной структурой, который при повышенных температурах изоморфно растворяется в NiFe_2O_4 . Нагреванием до 1100° и быстрым охлаждением синтезированы практически однофазные твердые растворы до концентрации $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{NiO}$ с постоянной кристаллической решетки $a = 8,3499 \text{ \AA}$.

Избыточный против стехиометрии NiO , как известно, в таком виде не растворяется в NiFe_2O_4 . Однако, как было показано в [1], в процессе хлорирования значительная часть ионов никеля переходит в трехвалентное состояние. Феррит никеля, в свою очередь, является полупроводником p -типа с вакансиями по катионам железа. Образовавшиеся трехвалентные ионы никеля могут замещать ионы Fe^{3+} . И поскольку ионный радиус Ni^{3+} меньше, чем у Fe^{3+} , такое замещение приводит к закономерному уменьшению постоянной решетки феррита [11].

В многокомпонентных системах легирующие добавки (CoO , CuO , Cu_2O , MoO_3) в начальных стадиях нагревания (20—400°) при взаимодействии с NH_4Cl и продуктами его разложения образуют соответствующие хлориды и оксихлориды CoCl_2 , CuCl_2 , CuCl , $\text{CuO} \cdot \text{CuCl}_2$, MoCl_5 , MoO_2Cl_2 и др. [1]. В этом интервале температур, помимо реакций (8) и (9), успешно протекают и обменные реакции типа

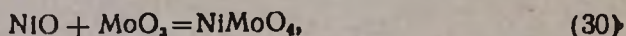
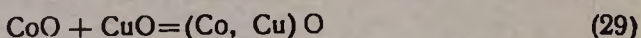
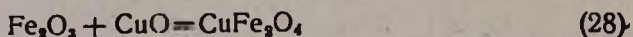
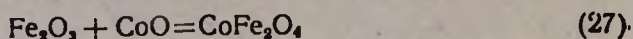


с выделением феррита соответствующего металла Me .

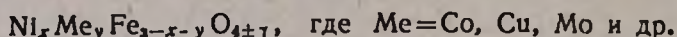
При более высоких температурах происходит разложение кристаллических хлоридов (FeCl_2 , NiCl_2 , CoCl_2 , CuCl_2) или их возможных твердых растворов на поверхности оксидов кислородом воздуха, проникающе-

го в реакционное пространство, с интенсивным образованием двух-, трех- и многокомпонентных оксидных соединений.

Одновременно в матричных смесях путем твердофазной диффузии образуются соответствующие ферриты, молибдаты и др.



которые изоморфно растворяются в железоникелевой шпинели в виде твердых растворов NiFe_2O_4 — CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 — CuFe_2O_4 , NiFe_2O_4 — NiMoO_4 и других более сложных систем, для которых справедлива общая формула



Таким образом, синтез оксидных смесей при участии активизирующей добавки—хлористого аммония позволяет при сравнительно невысоких температурах (до 1100°) и непродолжительных выдержках получить достаточно гомогенные двух- и многокомпонентные оксидные системы, представляющие собой как стехиометрические ферриты, так и нестехиометрические твердые растворы оксидов.

ՖԵՐԻՏՆԵՐԻ ԵՎ ՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ՊԻԼԴ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ, ԹԵՐՄՈԴԻՆԱՄԻԿԱԿԱՆ ԱՆԱԼԻԶԸ ԵՎ ՄԵԽԱՆԻԿԱՆ

II. ՖԵՐԻՏՆԵՐԻ ԵՎ ՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ՊԻԼԴ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

I. Ե. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

Զերմաժանրաչափական և դիֆերենցիալ-թերմիկական անալիզի մեթոդով ուսումնասիրված են իոնազդեցությունները Fe_2O_3 — NiO — NH_4Cl , Fe_2O_3 — NiO — CoO — NH_4Cl , Fe_2O_3 — NiO — MoO_3 — NH_4Cl և Fe_2O_3 — NiO — CoO — CuO — NH_4Cl համակարգերում:

Ցույց է տրված, որ օքսիդային բովանառությունը մինչև 4% ամոնիումի քլորիդի ավելացումը զգալի չափով ակտիվացնում է ֆերիտազոյացման պրոցեսը, նպաստելով ֆերիտազոյացման ռեակցիաների լիովին ընթանալուն, երկաթ-նիկելային շարժելի հիմքի վրա հոմոգեն բարդ օքսիդների անջատումով:

KINETICS, THERMODYNAMIC ANALYSIS AND MECHANISM OF THE SYNTHESIS OF FERRITES AND OXIDE SOLID SOLUTIONS.

II. SYNTHESIS OF FERRITES AND OXIDE SOLID SOLUTIONS

L. E. SARKISSIAN

Interactions in Fe_2O_3 — NiO — NH_4Cl , Fe_2O_3 — NiO — CoO — NH_4Cl , Fe_2O_3 — NiO — MoO_3 — NH_4Cl and Fe_2O_3 — NiO — CoO — CuO — NH_4Cl systems have been investigated by methods of thermogravimetric and

differential-thermal analysis. It has been shown that an addition of ammonium chloride up to 4% activates considerably the process of ferrite formation, promoting its completion by the appearance of homogeneous complex oxides on the ferronickel spinel base.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Саркисян Л. Е. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 6, с. 344.
2. Okamura T., Chinozaka J. — Sci. Repts. Res. Insts., Tohoku Univ., 1950, vol. A2, p. 673.
3. Economos G., Cleuenger T. — J. Am. Cer. Soc., 1960, vol. 43, p. 48.
4. Blum S. L., Li P. C. — J. Am. Cer. Soc., 1961, vol. 44, p. 66.
5. Turnbull R. C. — J. Appl. Phys, 1961, vol. 32, p. 380.
6. Szabo Z. G., Batta J., Sallmost F. — International Symposium on the Reactivity of Solids, Amsterdam, 1960.
7. Kleinert P. — Monatsberichte, 1963, Bd. 5, 5. 99.
8. Beretka J., Marrage A. — J. Nature, 1964, vol. 203, № 4944.
9. Третьяков Ю. Д. — Твердофазные реакции. М., Химия, 1978, 360 с.
10. Третьяков Ю. Д. — Термодинамика ферритов. М., Химия, 1967, 304 с.
11. Саркисян Л. Е., Сафарян А. Б., Тер-Мкртчян Д. К. — Влияние газовой фазы на процессы образования нестехиометрических ферритовых соединений. — В кн.: Межвузовский сб. научн. тр., серия 18, вып. 3. Ереван, ЕрПИ, 1979, с. 51.

Армянский химический журнал, т. 39, № 6, стр. 359—365 (1986 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.934 : 661.842.532

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРАТАЦИИ ТРУДНОРАСТВОРИМОГО АНГИДРИТА СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ (ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ФОСФОГИПСА) В ПРИСУТСТВИИ ГИДРОКСИДА КАЛЬЦИЯ

Г. О. ГРИГОРЯН, Л. Г. БАГИНОВА и Г. А. ПАРОНЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 II 1985

Изучен процесс гидратации труднорастворимого ангидрита, полученного дегидратацией при 400° апатитового и фосфоритового фосфогипсов, содержащих до 2,6% растворимого P_2O_5 . Процесс гидратации проводился при общем количестве воды в смеси 30—52% и при добавке от 0,5 до 3,0% оксида кальция. Установлено, что полученные образцы ангидрита плохо гидратируются. Так, через 28 суток хранения апатитовый ангидрит без добавки гидратируется лишь на 70%. Добавка оксида кальция в виде $Ca(OH)_2$ резко увеличивает скорость гидратации. Однопроцентная добавка оксида кальция приводит к 100% гидратации в случае апатитового ангидрита, а для фосфоритового ангидрита этот результат достигается при трехпроцентной добавке при 7-суточном хранении.

Получена графическая зависимость степени гидратации ангидрита от количества оксида кальция. Обсужден механизм гидратации.

Рис. 3, табл. 3, библи. ссылок 4.