

А.В. Бітнєва

Феритоутворення при термообробці системи гідроксидів магнію, заліза та хрому

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка 57, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна

Вивчено вплив умов синтезу на процес феритоутворення при термообробці системи гідроксидів заліза, хрому та магнію. Показано, що осадження системи гідроксидів магнію, заліза та хрому дає можливість одержати дрібнодисперсні, активні до спікання порошки ферит-хроміту магнію.

Ключові слова: ферити, феритоутворення, сумісне осадження гідроксидів.

Стаття постуила до редакції 07.09.2005; прийнята до друку 15.11.2005

Вступ

Труднощі, що виникають у виробництві феритів із завданими властивостями, а особливо це стосується феритів НВЧ-діапазону з вузькою смугою феромагнітного резонансу, спонукають все частіше звертатись до хімічних методів гомогенізації феритоутворюючих компонентів [1-3]. Ці методи дають можливість одержання феритових матеріалів з високою хімічною однорідністю та активністю до спікання. Найбільш простим, доступним та екологічно чистим є метод сумісного осадження гідроксидів.

Система гідроксидів магнію, заліза та хрому має великий практичний інтерес, оскільки на її основі виготовляються ферит-хроміти магнію, що широко використовується в НВЧ пристроях завдяки великому опору та малим втратам на високих частотах. Ферит-хроміти магнію характеризуються високою активністю та низькими втратами енергії в прямому напрямку розповсюдження хвилі [4-6].

Відомо, що поряд з такими перевагами як відтворюваність хімічного складу та властивостей феритів, внаслідок використання вихідних компонентів у вигляді титрованих розчинів солей, досягнення високої дисперсності та найбільш тісного контакту при змішуванні та осадженні складових у рідкій фазі; нижча температура спікання зразків для завершення процесу феритоутворення, а також найбільш рівномірний розподіл компонентів-складових фериту, метод гідроокисного співосадження має ряд недоліків, таких як співосадження шкідливих домішкових катіонів та захоплення молекул води [7], що значно погіршує експлуатаційні властивості феритів. Тому для кожної конкретної системи необхідно мати дані про вплив

умов синтезу на процес феритоутворення та властивості феритів.

Мета роботи полягала в тому, щоби на основі комплексу теоретичних та експериментальних даних дослідити умови сумісного осадження магній, ферум та хром гідроксидів, з'ясувати характер взаємодії між компонентами у вказаній системі, вивчити процеси термічного розкладу сумісно осаджених гідроксидів.

І. Експериментальна частина

Об'єктом дослідження була трикомпонентна система гідроксидів магнію, заліза та хрому. Умови утворення індивідуальних гідроксидів вище вказаних металів добре описані в роботах [7-9], на основі яких нами були проведені попередні досліди по осадженню та співосадженню гідроксидів магнію, заліза та хрому. На основі аналізу літературних [6-8] та експериментальних даних в якості осаджувача був обраний концентрований водний розчин аміаку, якому була надана перевага перед гідроксидами калію та натрію, через те, що катіони останніх добре адсорбуються осадом з маточного розчину та погано відмиваються, чим можуть викликати забруднення кінцевого продукту [9], що неприпустимо для феритів НВЧ-діапазону.

Одержання всіх сумісно осаджених гідроксидів здійснювалось шляхом швидкого зливання при безперервному перемішуванні відповідної суміші розчинів хлоридів з таким самим співвідношенням катіонів, як і у фериті та концентрованого розчину вище зазначеного осаджувача, що брався в двократному надлишку порівняно з розрахованим за вищенаведеними рівняннями, щоб уникнути, наскільки це можливо, утворення основних солей. Всі осади промивались до від'ємної реакції на

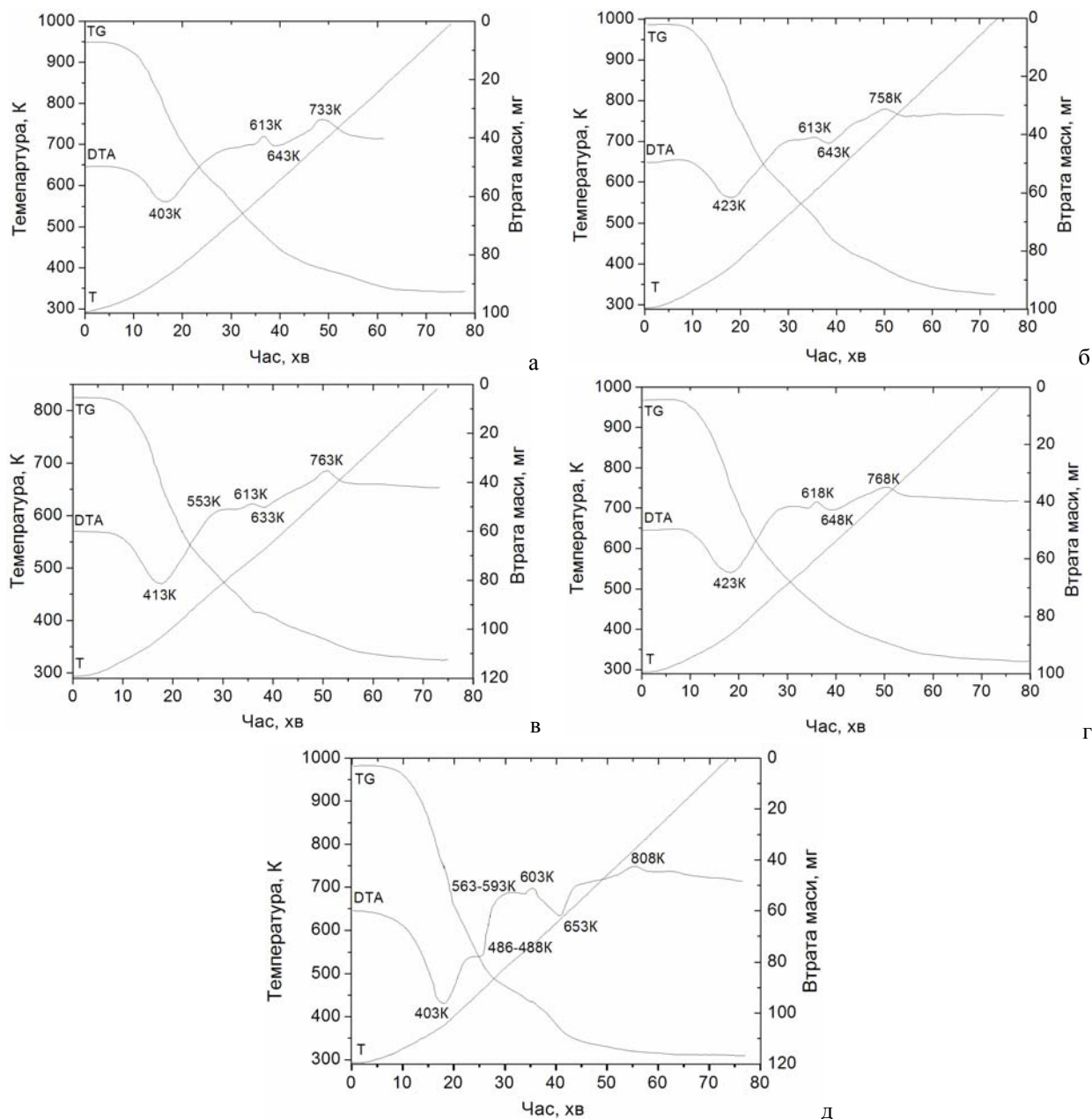


Рис. 1. Дериватографічні криві феритоутворення зразків співосаджених гідроксидів системи $Mg(Fe_xCr_{2-x})O_4$: а - $x=0$; б - $x=0,8$; в - $x=1,2$; г - $x=1,6$; д - $x=2$.

аніон Cl^- .

Вміст Mg^{2+} , Fe^{3+} та Cr^{3+} в одержаних зразках визначався комплексонометричним титруванням [10]. Попередні досліді по співосадженню системи гідроксидів дали можливість встановити, що процес осадження завершується при $pH = 11,2 - 11,5$, а також те, що при промиванні осади втрачають відчутну частину магнію, який не осідає в повній мірі та легко вимивається водою, що ускладнює одержання гідроксидних систем строго заданого складу. В таблиці 1 наведений вміст осаджених компонентів, одержаних взаємодією водного розчину аміаку з розчинами хлоридів солей при $pH = 11,2 - 11,5$.

Нами встановлено [11, 12], що оптимальними умовами осадження є $pH = 11 - 11,5$ од та $T = 343$ К. Повноти осадження гідроксидів досягали при

$pH = 11,2 - 11,5$. При цьому значенні у промивних водах виявлені мінімальні кількості магнію та хрому, і збережений заданий стехіометричний склад отримуваних феритів.

Таким чином, осадження аморфного гелю суміші гідроксидів проводилось шляхом одночасного зливання нагрітих до ~ 343 К розчинів солей трьох металів, при інтенсивному перемішуванні, і швидкому додаванні надлишкової кількості розчину аміаку. Величину pH розчину контролювали іонетром $pH - 150$. Контроль температури здійснювали за допомогою ртутного термометру типу ТЛ-4. Після осадження суспензію декілька разів по чергово нагрівали до температури ~ 343 К і охолоджували до 283 К при безперервному перемішуванні, після чого залишали на 48 год. в

Таблиця 1

Вміст осаджених компонентів одержаний при різних умовах осадження

Умови осадження	Відсоток компоненту, що осів
Осадження починали при 313°К, кип'ятили 1 годину, фільтр – червона стрічка	Магній – 0%, залізо – 99,99%, хром – 32,46%
Осадження починали при 313°К, кип'ятили 40 хв, відстоювали 24 год. у воді, фільтр – біла стрічка	Магній – 0%, залізо – 99,99%, хром – 59,41%
Осадження починали при 343°К, кип'ятили 40 хв., відстоювали 24 год. в маточному розчині, фільтр – синя стрічка.	Магній - 2,03%, залізо – 99,99%, хром – 78,93%
Осадження починали при 313°К, кип'ятили 20 хв, відстоювали 24 год. в маточному розчині, фільтр – синя стрічка	Магній - 39,93%, залізо – 99,99%, хром – 83,47%
Осадження починали при 343°К, осад по чергово охолоджували до 283°К та нагрівали до 343°К, відстоювали 48 год. в маточному розчині, фільтр – синя стрічка.	Магній - 67,99%, залізо – 99,99%, хром – 92,58%

маточному розчині в н.у. Після витримки осад відокремлювали шляхом декантації. Промивання проводили до від'ємної реакції на іони хлору, що перевірялось реакцією з нітратом срібла. В зв'язку з тим, що одержувались аморфні гелі гідроксидів, процес фільтрації прискорювали за допомогою вакуумного відсмоктувача ОХ-10.

Відмиті та відфільтровані осад сушили при 373 - 383 К в низькотемпературній лабораторній електропечі SNOL 67/350 та спікали при 1273 К на протязі 4 год у муфельній печі із наступним загартовуванням на повітрі. Вміст магнію, заліза та хрому у водних розчинах після відокремлення осадів, одержаних при синтезі феритів, визначали комплексонометричним титруванням [10, 13-15]. За результатами аналізів розраховували масові співвідношення оксидів металів в синтезованих препаратах.

Дослідження процесу синтезу твердих розчинів ферит-хромітів магнію методом ДТА і ТГ проводили на приладі "Derivatograph-Q" в динамічному режимі в інтервалі 373 - 1273 К при швидкості нагріву 283 К - 293 К/хв. Фазовий склад спечених порошків визначався методом рентгенофазового аналізу (РФА) в RhKa - випромінюванні. Питому поверхню співосаджених гідроксидів та порошків-феритів вимірювали методом адсорбції азоту.

II. Результати та обговорення

Максимально повне осадження всіх трьох компонентів відбувається, швидше за все, завдяки структуроутворюючим властивостям залізовміщуючого компоненту. Тобто процес співосадження в даному випадку являє собою перехід компонентів у тверду фазу осаду гідроксиду заліза, що формується в першу чергу і є колектором. Перехід компонентів у тверду фазу відбувається завдяки: адсорбції, хімічному співосадженню, ізоморфному співосадженню [7], та оклюзії [16].

Продукт осадження являє собою високодисперсний осад, що повільно відстоюється та важко фільтрується.

При відстоюванні гелю сумісно свіжеосаджених

аморфних гідроксидів в маточному розчині на протязі 48 годин він підлягає старінню. Це проявляється в зменшенні об'єму, зміні кольору та укрупненні часток. Даний процес протікає самовільно, є дуже складним і його не можна пояснити тільки кристалізацією чи укрупненням часток, оскільки він може бути пов'язаний з фазовими перетвореннями, що відбуваються в системі.

Але питання про хімічний склад шпінельної фази, яка ймовірно утворюється внаслідок не тривалого старіння, не можна вважати остаточно вирішеним. З однієї сторони, можна вважати, що вона належить відповідним ферит-хромітам, з іншої – близькість параметрів ґратки ферит-хромітної шпінелі та γ -Fe₂O₃, який кристалізується по цьому ж типу, не виключає можливості, що в співосаджених гідроксидах утворюється остання речовина.

Для того щоб можна було з'ясувати механізм утворення шпінелевої фази, необхідно мати відомості про структуру сумісно осаджених гідроксидів. На жаль, рентгеноаморфний характер цих речовин, який можна пояснити специфічною будовою сумісно осаджених гідроксидів, що не можуть розглядатись як прості суміші двох або трьох речовин, надзвичайно ускладнює дослідження їх структури.

В загальному випадку на ДТА-кривих спостерігаються чотири особливості у вигляді чітких ендо- та екзотермічних піків, що чергуються, а також два перегини при 533 - 583 К і 690 - 753 К. Ендотермічний ефект при 403 - 428 К корелює з помітною втратою маси зразів в інтервалі 313 – 573 К та відповідає частковій дегідратації. З ТГ-кривих можна зробити висновок, що дегідратація відбувається до 773 - 873 К. Екзоефект, що спостерігається при 613 - 618 К, ймовірно відображає процес формування ґратки шпінелі шляхом перебудови полімерних ланцюгів. Другий ендотермічний пік при 643 - 658 К відповідає практично повному зневодненню. Треба відмітити, що останні молекули води видаляються в широкому температурному діапазоні, що на дериватограмах проявляється у вигляді другого перегину та дуже

розмитих ефектів. Останній екзоэффект (733 - 768 К) не знаходить відображення на кривих ТГ, тому, очевидно, відповідає переходу аморфних зразків в кристалічний стан.

Порушує описану закономірність феритоутворення тільки формування фериту магнію, початок ДТА-кривої якого характеризується накладанням двох ендоефектів, чим і пояснюється наявність сходинки в інтервалі 468 - 488 К. Крім того, температурному інтервалу першого екзотермічного та другого ендотермічного ефектів відповідає ледь помітний перегин на ТГ-кривій, який пояснюється, ймовірно впливом «магній гідроксидного» компоненту.

Структурні перетворення в сумісно осаджених гідроксидах магнію та заліза (III) описані в роботі [17], автори якої вважають, що при співосадженні не утворюється рентгеноаморфний ферит $MgFe_2O_4$ з неупорядкованою шпінелевою структурою. Більш імовірно, що система $Mg(OH)_2 - Fe(OH)_3$ складається з шарів гідроксидів, що чергуються, тобто являє собою молекулярну сполуку включення з несталім складом. На утворення шаруватої структури при співосадженні гідроксиду заліза (III) з гідроксидом двовалентного металу вказував і В.П. Чалий [7], який описував її як гексагональну ґратку побудовану з впорядкованих шарів $Mg(OH)_2$, між якими розташовані не впорядковані шари гідроксиду заліза, при чому кожний четвертий шар повторює перший.

Слід відмітити, що загальна кількість води, що виділяється з препаратів співосаджених гідроксидів в досліджуваному температурному інтервалі, приблизно однакова, але збільшується із збільшенням вмісту заліза в зразках, що добре видно з ТГ-кривих.

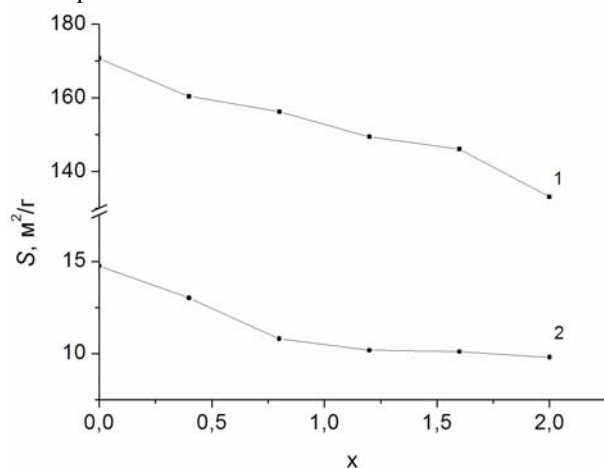


Рис. 2. Залежність поверхні зразків співосаджених гідроксидів (1) та феритів (2) системи $Mg(Fe_xCr_{2-x})O_4$, одержаних методом гідроокисно-го співосадження.

На основі аналізу даних, одержаних за допомогою дериватографічних та рентгенівських методів дослідження, встановлено, що формування ферит-хромітів магнію із сумісно осаджених

гідроксидів завершується при $\sim 800 - 1000$ К. При подальшому збільшенні температури спікання параметри одержаних ферит-хромітів практично не змінюються, за винятком питомої поверхні зразків, яка зменшується (рис. 2). Підвищення температури розкладу супроводжується різким зменшенням питомої поверхні, яка при 1273 К складає тільки декілька відсотків від величини поверхні, що відповідає мінімальній температурі формування шпінелі.

Таким чином, «гідроокисні» матеріали мають велику питому поверхню (та пов'язану з нею надлишкову вільну енергію) тільки при низьких температурах (573 - 873 К). При нагріванні поверхня цих матеріалів різко зменшується починаючи з 1073 К і вище [18].

РФА зразків-продуктів сумісного осадження гідроксидів магнію, заліза та хрому системи $Mg(Fe_xCr_{2-x})O_4 \cdot nH_2O$ показав, що дані зразки є повністю рентгеноаморфними, що пов'язано з їх значною дрібнодисперсністю. Аналітична обробка дифрактограм дала можливість встановити, що синтезовані ферит-хроміти магнію являють собою однофазну шпінель і не містять домішок MgO , Fe_2O_3 та Cr_2O_3 .

Таким чином, рентгеноаморфний характер та низька, порівняно з твердофазним синтезом, температура формування шпінельної фази сумісно осаджених гідроксидів можуть бути пояснені двома причинами: або захисною дією гелю гідроксиду заліза, що гальмує ріст кристалів інших гідроксидів, або специфічною полімерною будовою сумісно осаджених гідроксидів, які не можуть розглядатись як прості суміші речовин. У випадку, який ми вивчаємо, перевагу варто віддати останньому варіанту, оскільки тільки він може пояснити плавний характер термогравіметричних кривих сумісно осаджених гідроксидів.

Літературні [1, 19, 20] та одержані нами експериментальні дані, такі як формування кристалічних фаз із структурою близькою до шпінелі в процесі осадження, принципова різниця перебігу процесів термічного розкладу сумісно осаджених гідроксидів та механічних сумішей оксидів, підтверджують наявність хімічної взаємодії гідроксидів при сумісному осадженні. Можна припустити, що будова хімічної сполуки, що утворюється при сумісному осадженні гідроксиду магнію та хрому, відповідає схемі зображеній на рис. 3.

Що стосується утворення продуктів сумісного осадження гідроксидів магнію, заліза та хрому, то, швидше за все, в полімерній матриці іони хрому поступово замінюватимуться на іони заліза, за рахунок чого зв'язки полімерної матриці з підвищенням вмісту заліза ставатимуть слабші, і як наслідок знижуватиметься температура шпінелеутворення.

За допомогою наведеної моделі продукту сумісного осадження можна пояснити низькотемпературне утворення шпінелей при

термічному розкладі сумісно осаджених гідроксидів.

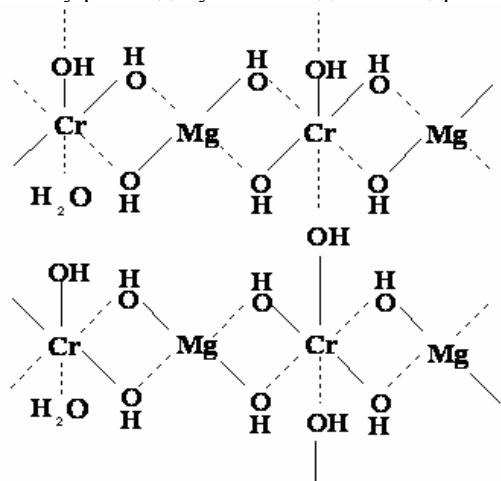


Рис. 3. Будава хімічної сполуки-продукту сумісного осадження гідроксидів магнію та хрому.

В такій сполуці гідроксиди магнію, заліза та хрому добре контактують між собою, що полегшує формування кристалічної ґратки фериту та унеможливує утворення часток оксидів MgO , Fe_2O_3 та Cr_2O_3 . Особливо сприятливими мають бути умови для утворення феритової фази безпосередньо при дегідратації співосаджених гідроксидів, якщо їх склад близький до складу фериту, оскільки за такої умови ґратка фериту може виникнути в результаті незначного зсуву іонів. Якщо ж система містить надлишкову кількість іонів магнію, заліза чи хрому порівняно із складом фериту, середня відстань, на яку дифундують іони металу та кисню в процесі утворення кристалів, збільшується.

Висновки

Таким чином, визначені умови сумісного осадження Магній (67,99%), Ферум (99,99%) та Хром (92,58%) гідроксидів. Встановлено, що завершення

процесу осадження відбувається при $pH = 11,2 - 11,5$ протягом 48 год в маточному розчині.

Досліджено термічний розклад сумісно осаджених гідроксидів вище зазначених металів, одержаних в температурному діапазоні 283 - 373 К в повітряному середовищі. Підтверджена наявність хімічної взаємодії гідроксидів при сумісному осадженні і утворення гідросокомплексів полімерного типу як праструктури шпінелі. Запропонована модель полімерної будови продуктів сумісного осадження, згідно якої зв'язок між катіонами металів здійснюється за рахунок діолових містків, дозволяє пояснити особливості поведінки досліджуваних систем.

Показано, що утворення праструктури сприяє шпінелеутворенню в м'яких умовах – при нагріванні в маточному розчині та спіканні при температурі 873 - 973 К. Термічний розклад сумісно осаджених у феритному співвідношенні гідроксидів магнію, заліза та хрому призводить до утворення відповідних феритів без попереднього виділення індивідуальних кристалічних оксидів MgO , Fe_2O_3 та Cr_2O_3 . При нагріванні послідовно відбуваються: розпад полімерного продукту сумісного осадження з дегідратацією адсорбованої та структурної води, що супроводжується формуванням шпінельного твердого розчину.

Показано, що поверхня сумісно осаджених гідроксидів ($171 \div 132,9 \text{ м}^2/\text{г}$) та спечених при температурі 1273 К ферит-хромітів ($14,3 \div 9,8 \text{ м}^2/\text{г}$) в системі $Mg(Fe_xCr_{2-x})O_4$ ($0 \leq x \leq 2$) збільшується з підвищенням вмісту хрому в системі.

Бітнєва А.В. – старший лаборант кафедри теоретичної і прикладної хімії.

- [1] А.Г. Белоус, Е.В. Пашкова, В.А. Елшанский. Ферритообразование при термообработке системы гидроксидов железа, никеля и цинка // *Укр. хим. журнал*, **67**(1), сс. 11-15 (2001).
- [2] Д.Г. Клещев, А.В. Толчев, В.Ю. Первушин. Фазообразование в системах $\alpha(\delta)$ - $Fe(OH) - M(OH)_2 - H_2O$ ($M - Mn, Co, Zn$) // *Неорганические материалы*. **40**(3), сс. 317-322 (2004).
- [3] Д.Г. Клещев. Получение нанокристаллических оксидов Ti, Mn, Co, Fe и Zn в водных растворах при термообработке // *Неорганические материалы*. **41**(1), сс. 46 - 53 (2005).
- [4] О.М. Адаменко, С.С. Лісняк, С.М. Немий. Кристаллохімічні дослідження природних хромшпінелідів та їх перетворення при нагріванні // *Доповіді НАН України*, **5**, сс.150-153 (1999).
- [5] А.П. Ерастова, Ю.Г. Саксонов. *Определение катионного распределения и кислородного параметра в системе $MgFe_{2-y}Cr_yO_4$* . Ферриты и бесконтактные элементы: Сб. науч. трудов. Минск, Изд-во ак. наук БССР, сс.163 – 175 (1963).
- [6] Л.И. Рабкин, С.А. Соскин, Б.Ш. Эпштейн. *Ферриты. Строение, свойства, технология производства*. Л., Энергия, 384 с. (1968).
- [7] В.П. Чальий. *Гидроокиси металлов (закономерности образования, состав, структура и свойства)*. – К., Наукова думка, 168 с. (1972).
- [8] *Руководство по неорганическому синтезу*. М., Химия, 320с. (1997).
- [9] А.К. Бабко, І.В. П'ятницький. *Кількісний аналіз*. К., Вища школа, 352 с. (1974).

- [10] *Комплексонометрический метод определения содержания основного вещества: ГОСТ 10398-76*. М., Изд-во стандартов, 17 с. (1976).
- [11] М.П. Матківський, А.В. Бітнева. Термогравіметричні дослідження ферит-хромітних шпінелей отриманих методом гідроокисного співосадження // *Тез. допов. наук. конф. "Львівські хімічні читання"*. Львів, С. Ф58 (2003).
- [12] А.В. Бітнева, М.П. Матківський. Синтез ферит-хромітних порошків методом гідроокисного співосадження // *Тез. допов. наук.-практ. конф. "Природничі науки на межі століть (до 70-річчя природничо-географічного факультету НДПУ)"*. Ніжин, сс.120-121 (2004).
- [13] *Реактивы. Магний хлоритный 6-водный. Технические условия: ГОСТ 4209-77*. М., Изд-во стандартов, 9 с. (1977).
- [14] *Реактивы. Железо (III) хлорид 6-водный. Технические условия: ГОСТ 4147-74*. М., Изд-во стандартов, 17 с. (1974).
- [15] *Реактивы. Хром треххлористый 6-водный. Технические условия: ГОСТ 4473-78*. М., Изд-во стандартов, 11 с. (1978).
- [16] В.И. Посыпайко, Н.А. Козырева, Ю.П. Логачева. *Химические методы анализа* Учеб. пособие для хим.-технол. вузов М., Высш. шк., 448с. (1989).
- [17] Т.П. Каратева, В.В. Свиридов. Структурные превращения в совместно осажденных гидроокисях магния и трехвалентного железа // *Исследования в области химии и технологии минеральных солей и окислов*. Сборник статей под. ред. проф. М. Е. Позина. М., Ленинград, сс.265-272 (1965).
- [18] И.Я. Логинова, Ю.Д. Третьяков. Активное состояние продуктов разложения солей и его влияние на формирование керамической структуры и магнитные свойства ферритов // *Магнитные и кристаллохимические исследования ферритов*. Сборник статей под ред. К.П. Белова, Ю.Д. Третьякова. М.: Изд-во МГУ, сс. 239-271 (1971).
- [19] О.А. Антропова. *Исследование процессов синтеза и термического разложения совместно осажденных гидроксидов кобальта (II), меди (II) и хрома (III)*. Автореф. дис. канд. хим. наук., Свердловск, 25 с. (1979).
- [20] В.Б. Алесковский. *Химия твердых веществ*. Учеб. пособие для вузов. М., Высш. школа, 256 с. (1978).

A.V. Bitneva

The Process of Ferritization to the Heat Treatment of Mg, Fe and Cr Hydroxide System

Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

The influence of the synthesis conditions on the ferritizing process has been investigated subject to the heat treatment of Mg, Fe and Cr hydroxide system. It has been shown, that the precipitation of Mg, Fe and Cr hydroxides allows the production of extra-fine sinterable Ferrite-Chromites of Magnesium powders, which don't form solid aggregates, avoiding the additional milling stage.