

1. А. с. 526678 (СССР). Способ нанесения тугоплавких покрытий на углеродсодержащие материалы / Г. П. Волк, И. А. Лавриненко, В. С. Журавлев и др.—Опубл. в Б. И., 1976, № 32.
2. Исследование процесса металлизации алмаза в порошковых смесях с тугоплавкими карбидообразующими металлами / И. А. Лавриненко, Г. П. Волк, Ю. В. Найдич, В. Г. Чуприна.—В кн.: Адгезия расплавов и пайка материалов. Киев: Наук. думка, 1977, вып. 2, с. 46—49.
3. Оситинская Т. О., Чистяков Б. М., Погорелый Б. В. Определение толщины покрытия зерен металлизированного кубонита—Синтетические алмазы, 1971, № 2, с. 68—70.
4. Рентгенографическое изучение молибденовых покрытий на алмазных порошках / В. Г. Чуприна, Г. П. Волк, И. А. Лавриненко, Ю. В. Найдич.—Порошковая металлургия, 1979, № 8, с. 79—82.
5. Э. Стормс. Тугоплавкие карбиды.—М.: Атомиздат, 1970.—304 с.
6. Рентгенографическое изучение карбида титана в области его гомогенности / М. П. Арбузов, Б. В. Хаенко, Э. Т. Качковская, Е. Я. Голуб.—Укр. физ. журн., 1974, вып. 3, с. 497—501.
7. Еременко В. И. Титан и его сплавы.—Киев: Изд-во АН УССР, 1960.—500 с.
8. Соединения переменного состава: Справочник / Под ред. Е. Ф. Ормонта.—Л.: Химия, 1969.—620 с.

Институт проблем материаловедения
АН УССР

Поступила
28 июня 1982 г.

УДК 546:711.73.72:54—36

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ СИСТЕМЫ ГИДРОКСИДОВ МАРГАНЦА, КОБАЛЬТА И ЖЕЛЕЗА

Е. В. Пашкова, В. П. Чалый, П. О. Вознюк, В. П. Иваницкий

Методами химического и рентгенофазового анализов, мессбауэровской спектроскопии и магнитных измерений изучены фазовые превращения в системе $\alpha\text{-Mn}(\text{OH})_2\text{—}\beta\text{-Co}(\text{OH})_2\text{—}\alpha\text{-FeOOH}$ в зависимости от условий осаждения гидроксидов, их соотношения и режима термообработки. Гидроксиды осаждали из смеси 1н. растворов нитратов 1 н. раствором NaOH. Были исследованы образцы составов, отвечающих формуле $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, где x изменяется от 0 до 1. Методика приготовления и исследования образцов описана в работах [1, 2].

Влияние условий осаждения изучено нами на образцах состава при $x=0,5$. При совместном и дробном осаждениях гидроксидов свежесоажденные, отмытые от маточного раствора осадки, рентгеноаморфны (табл. 1). В данном случае наблюдается эффект защиты от кристаллизации, вызванный присутствием в системе аморфного гидроксида железа (III). При отдельном осаждении рентгенографически обнаруживается $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$. Эффект защиты от кристаллизации ослабляется вследствие образования менее дисперсной и гомогенной смеси гидроксидов. При кипячении дробно и совместно осажденных гидроксидов образуется шпинельная фаза. Раздельное осаждение вызывает кристаллизацию многофазного продукта (ромбического гетита, кубической и тетрагональной шпинельной фазы, а также ромбоэдрической COOH). Такое различие в фазовом составе раздельно и совместно осажденных гидроксидов свидетельствует об образовании шпинельной фазы при совместном осаждении непосредственно из рентгеноаморфного продукта дегидратации гидроксидов. Из табл. 1 видно, что 30 % шпинельной фазы (выход которой определяли по результатам измерений удельной намагниченности насыщения) образуется в первые 0,5 ч кипячения, а через 4 ч выход ее достигает 67 %. По мессбауэровским спектрам можно заключить, что при кипячении осадка кроме шпинельной фазы формируется мелкодисперсная суперпарамагнитная $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ со структурой маггемита. В процессе формирования феррита отмечено перераспределение Fe^{3+} по структурным позициям шпинели. При температуре 1200° формируется однофазная шпинельная фаза [2]. По результатам рентгенофазового анализа изменение

pH маточного раствора не оказывает заметного влияния на фазовый состав осадков.

Свежеосажденные, отмытые от маточника и высушенные при 110°, осадки всех исследуемых составов прокаливали при температуре 300—1300° и подвергали закалке от выбранной температуры прокаливания. Результаты рентгенофазового анализа представлены в табл. 2, из которой видно, что однофазный феррит кобальта образуется при температуре 1000°, а феррит марганца — при 1200. При этой же температуре для всех исследуемых составов образуется однофазный шпинельный продукт, представляющий собой твердый раствор ферритов марганца и кобальта (параметр решетки в зависимости от состава изменяется в соответствии с правилом Вегарда).

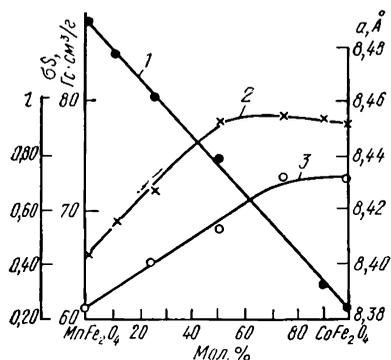
Таблица 1

Фазовый состав образцов и выход шпинельной фазы при различных условиях осаждения и термообработки в системе $\alpha\text{-Mn}(\text{OH})_2\text{-}\beta\text{-Co}(\text{OH})_2\text{-}\alpha\text{-FeOOH}$ (соотношение гидроксидов 0,5:0,5:2)

Условия осаждения и термообработки осадков	pH	Фазовый состав по результатам рентгенофазового анализа	σ_s , Гс·см ³ /г	Выход шпинели по измерениям σ_s , %	Фазовый состав по ЯГР	Выход шпинели по ЯГР, %
Раздельное осаждение:						
без кипячения	10,0	$\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$	—	—	—	—
кипячение 4 ч	10,0	$\alpha\text{-FeOOH} + (\text{Mn}, \text{Co})\text{Fe}_2\text{O}_4 +$ $+ (\text{Mn}, \text{Co}) (\text{Co}, \text{Mn})_2\text{O}_4 +$ $+ \text{CoOOH}$	13,2	16,8	—	—
Дробное осаждение:						
без кипячения	10,0	Рентгеноаморфен	—	—	—	—
кипячение 4 ч	10,0	Шпинель	46,6	59,5	—	—
Совместное осаждение:						
без кипячения	10,0	Рентгеноаморфен	—	—	FeOOH	—
кипячение, ч						
0,5	10,0	Шпинель	23,5	30,1	—	—
4	10,0	»	52,5	66,6	—	—
4	8,3	»	51,4	65,5	—	—
4	11,2	»	51,3	65,5	—	—
4	12,5	»	51,5	65,7	—	—
4	13,0	»	51,9	66,2	—	—
6	10,0	»	51,5	65,7	—	—
10	10,0	»	50,8	65,1	Шпинель + + $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	64,3
Прокалка 4 ч						
при 800°	10,0	Шпинель + $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	52,4	66,5	Шпинель + + $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	67,5
1200°	10,0	Шпинель	78,8	100	Шпинель	100

С целью изучения катионного распределения и изменения валентного состояния железа в зависимости от соотношения гидроксидов мы измерили мессбауэровские спектры этих образцов. Рассчитанные значения их параметров (эффективные магнитные поля на ядрах ионов железа H , кЭ; изомерные сдвиги относительно нитропрусида натрия δ , мм/с; площади секстетов $\frac{\text{Fe}_i}{\text{Fe}_{\text{общ}}}$, %; полуширины линий поглощения Γ , мм/с) приведены в табл. 3. Экспериментальные мессбауэровские спектры представлены в виде суперпозиции секстетов лоренцевых линий. В настоящей работе, в отличие от [2], при расчете мессбауэровских спектров исследованных образцов мы исходили из неко-

ных рядом приводит к незначительным изменениям соответствующих мессбауэровских параметров для ионов железа, находящихся в А-позициях. Поэтому фракцию тетраэдрических ионов железа, имеющих одинаковое зарядовое состояние, можно представить в виде одного секстета с неуширенными линиями. Фракция октаэдрических ионов железа всегда представляется уширенной секстиплетной компонентой, которую необходимо представлять в виде суперпозиции нескольких секстетов. В общем случае число таких секстетов может быть равным семи, что соответствует числу замещенных ближайших А-катионов: 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6. Как показывает анализ литературных данных [3, 4], распределение катионов в замещенных шпинелях надежнее всего исследовать, измеряя мессбауэровские спектры во внешних магнитных



Зависимость параметра кристаллической решетки (1), удельной намагниченности насыщения (2) и параметра обращенности шпинели (3) от состава ($t = 1200^\circ \text{C}$ закалкой).

ческих и тетраэдрических ионов железа и экспериментально показано, что тетраэдрическая компонента может быть представлена одним секстетом, а октаэдрическая — суперпозицией нескольких секстетов. Причем, с увеличением числа замещений тетраэдрических ионов железа ионами марганца или кобальта поле $H_{\text{эф}}$ на октаэдрических ионах железа уменьшается, а изомерный сдвиг остается неизменным. При этом величина изомерных сдвигов октаэдрических ионов железа всегда больше таковых тетраэдрических ионов.

Мы проводили мессбауэровские измерения без наложения внешних магнитных полей. Однако при расчете спектров использовали выводы, сделанные на основе анализа работ [3, 4]. Экспериментальные спектры представлены нами моделью суперпозицией восьми секстетов, из которых один дает тетраэдрические, а семь — октаэдрические ионы железа. Относительные интенсивности секстетов могут быть различными, в том числе равными нулю. Дополнительными физическими условиями, налагаемыми нами при расчете спектров, было равенство ширины линий и изомерных сдвигов всех октаэдрических компонент, а также большая величина изомерного сдвига для октаэдрических ионов железа. Из-за сильной скоррелированности параметров и их большого числа расчет спектров на ЭВМ очень трудоемок. Поэтому мы, как правило, ограничивались моделью, когда октаэдрическая компонента представляется четырьмя секстетами. Результаты вычислений по описанной выше модели представлены в табл. 3.

По результатам мессбауэровских спектров (измеренным при температуре жидкого азота и комнатной) как в процессе формирования ферритов [2], так и при изменении состава не обнаружено присутствия ионов двухвалентного железа. Следовательно, в данной системе железо не участвует в окислительно-восстановительном взаимодействии.

Как видно из рисунка, концентрационная зависимость параметра обращенности l удовлетворительно коррелирует с удельной намагниченностью насыщения σ_s . Параметр обращенности, то есть вероятность заселения ионами трехвалентного железа А-подрешетки, является аддитивной функцией катионного состава при $1 \geq x \geq 0,25$. Дальней-

шее увеличение содержания кобальта не приводит к изменению параметра обращенности. Таким образом, в процессе спекания марганец-кобальтового феррита сохраняется тенденция Mn и Co занимать кристаллохимические позиции, характерные для соответствующих моноферритов [5].

Параметр кристаллической решетки a (см. рисунок) не имеет отклонений от правила Вегарда.

1. Чалый В. П., Новосадова Е. Б. Исследование индивидуальных гидроокисей марганца (II) и железа (II).— Укр. хим. журн., 1970, 36, № 8, с. 771—776.
2. Мессбауэровские исследования системы гидроокисей марганца (II), кобальта (II) и железа (III) / Е. В. Пашкова, В. П. Иваницкий, П. О. Вознюк и др.— Там же, 1981, 47, № 11, с. 1183—1188.
3. Sawatzky G. A., Van Der Woude F., Morrish A. H. Mössbauer study of several ferrimagnetic spinels.— Phys. Rev., 1969, 187, N 2, p. 747—757.
4. Sawatzky G. A., Van Der Woude F., Morrish A. H. Cation distributions in octahedral and tetrahedral sites of the ferrimagnetic spinel CoFe_2O_4 .— Z. Appl. Phys., 1968, 39, N 2, p. 1204—1206.
5. Ситидзе Ю., Сато Х. Ферриты.— М.: Мир, 1964.—407 с.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР

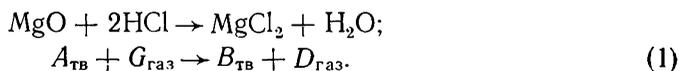
Поступила
21 мая 1982 г.

УДК 541.12.0124

ОБРАЗОВАНИЕ И РОСТ ЯДЕР ХЛОРИДА МАГНИЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА С МАГНИЕВЫМ АКЦЕПТИРУЮЩИМ КОНТАКТОМ

А. И. Зеленина, Д. Н. Тменов, А. В. Табаков, В. Л. Бабиченко

Возможность использования контактов, содержащих оксиды металлов 1-й и 2-й групп для очистки газовых потоков от галоидводородов, в частности хлористого водорода, показана в [1, 2]. В основе процесса очистки лежит топохимическая реакция между мелкодисперсным оксидом магния и хлористым водородом:



В настоящей работе изучены закономерности протекания начальной стадии этой реакции. Исследование проводили в проточном реакторе весовым методом с помощью отсчетно-измерительной установки с механотронным преобразователем [3], которая позволила вести непрерывную запись изменения веса образца по ходу реакции. Контакт получали в виде шариков диаметром 2—3 мм по методу, описанному ранее [1, 2]. Количество оксида магния в образце контакта составляло 5,3 %. Удельная поверхность контакта, определяемая хроматографически методом тепловой десорбции азота, составляла 1,1 м²/г [4]. Удельная поверхность частиц оксида магния в контакте равна 2—17,6 м² на 1 г оксида магния. Кинетику реакции изучали в интервале температур 258—400° при разбавлении потока хлористого водорода аргоном в соотношении 1:10, линейной скорости ω газовой смеси в реакторе 5 см/с при 305° и 7,14 при температуре 400°, исключая влияние внешней диффузии (табл. 1).

Изучение кинетики реакции на гранулах различного размера, получаемых дроблением образцов контакта диаметром 2—3 мм, показало, что в транспортных порах носителя диффузионное сопротивление отсутствует. Значения наблюдаемых скоростей реакции рассчитывали дифференцированием зависимостей количества поглощенного хлористого водорода от времени. Характерные дифференциальные кривые приведены на рис. 1, из которого видно, что в начальный период скорость