

УДК 546:72,74.47:54-36

А.В. Луцась, М.П. Матківський

## Утворення феритів при термообробці сумісно осаджених магній, ферум та хром гідроксидів

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

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

**Ключові слова:** ферити, феритоутворення, сумісне осадження гідроксидів.

A.V.Lutsas, M.P.Matkivsky

## Formation of ferrites at heat treatment compatible of besieged magnesium, ferrum and chrome hydroxides

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

Influence of terms of synthesis is studied on the process of formation ferrites at heat treatment of the system magnesium, ferrum and chrome hydroxides. It is shown that besieging of the system magnesium, ferrum and the chrome of hydroxides enables to get fine-dispersed, active to heat powders of magnesium ferrite-chromite.

**Key words:** ferrite, ferriteformation, compatible besieging of hydroxides.

*Стаття постуила до редакції 10.09.2007; прийнята до друку 4.02.2008.*

### Вступ

Труднощі, що виникають у виробництві феритів із заданими 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 одержати феритові матеріали з високою хімічною однорідністю та активністю до спікання. Найбільш простим, доступним та екологічно чистим є метод сумісного осадження гідроксидів.

Система магній, ферум та хром гідроксидів має великий практичний інтерес, оскільки на її основі виготовляються магній ферит-хроміти, що широко використовується в НВЧ пристроях завдяки великому електричному опору та малим втратам на високих частотах. Магній ферит-хроміти характеризуються високою активністю та низькими втратами енергії в 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 осажденні складових у рідкій фазі; нижчої температури спікання зразків для завершення процесу феритоутворення; рівномірного розподілу компонентів-складових фериту, метод гідрооксидного 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.

## I. Експериментальна частина

Об'єктом дослідження була трикомпонентна система магній, ферум та хром гідроксидів. Умови утворення індивідуальних гідроксидів вище вказаних металів добре описані в роботах [7 - 9], на основі яких нами були проведені попередні досліди з осадження та співосадження магній, ферум та хром гідроксидів. На основі аналізу літературних [6 - 8] та експериментальних даних в якості осаджувача був обраний концентрований водний розчин амоніаку, якому була надана перевага перед калій та натрій гідроксидами, 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 у двократному надлишку порівняно з розрахунком, щоб уникнути, наскільки це можливо, утворення основних солей. Всі осади промивались до від'ємної реакції на аніон  $\text{Cl}^-$ . Вміст  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  та  $\text{Cr}^{3+}$  в одержаних зразках визначався комплексонометричним титруванням [10]. Попередні досліди зі співосадження системи гідроксидів дали можливість встановити, що процес осадження завершується при  $\text{pH}=11,2-11,5$ , а також те, що при промиванні осади втрачають відчутну частину магнію, який не

осідає в повній мірі та легко вимивається водою, що ускладнює одержання гідрооксидних систем точно заданого складу. В табл. 1 наведений вміст осаджених компонентів, одержаних взаємодією водного розчину амоніаку з розчинами хлоридів солей при  $\text{pH}=11,2-11,5$ .

Нами встановлено [11, 12], що оптимальними умовами осадження є  $\text{pH } 11-11,5$  та  $T=343 \text{ K}$ . Повноти осадження гідроксидів досягали при  $\text{pH}=11,2-11,5$ . 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  $\sim 343\text{K}$  розчинів солей трьох металів, при інтенсивному перемішуванні, і швидкому додаванні надлишкової кількості розчину амоніаку. Величину  $\text{pH}$  розчину контролювали йонометром  $\text{pH-150}$ . Контроль температури здійснювали за допомогою ртутного термометру ТЛ-4. Після осадження суспензію декілька разів по чергово нагрівали до температури  $\sim 343\text{K}$  і охолоджували до  $283\text{K}$  при неперервному перемішуванні, після чого залишали на 48 год. в маточному розчині. Після витримки осад відокремлювали шляхом декантації. Промивання проводили до від'ємної реакції на йони хлору, що перевірялось реакцією з аргентум нітратом. В зв'язку з тим, що одержувались аморфні гелі гідроксидів, процес фільтрації прискорювали за допомогою вакуумного відсмоктувача ОХ-10.

Відмиті та відфільтровані осади сушили за  $373 - 383 \text{ K}$  в низькотемпературній лабораторній електропечі SNOL 67/350 та спікали за  $1273 \text{ K}$  на протязі 4 год. у муфельній печі із наступним загартовуванням на повітрі. Вміст магнію, феруму та хрому у водних розчинах після відокремлення осадів, одержаних при синтезі феритів, визначали комплексонометричним титруванням [10, 13 - 15]. За результатами аналізів розраховували масові

Таблиця 1

Вміст осаджених компонентів, одержаних при різних умовах осадження

Умови осадження	Склад компоненту, що осів в осад
Осадження починали за $313 \text{ K}$ , кип'ятили 1 год., фільтр – червона стрічка	Магній – 0%, ферум – 99,99%, хром – 32,46%
Осадження починали за $313 \text{ K}$ , кип'ятили 40 хв., відстоювали 24 год. у воді, фільтр – червона стрічка	Магній – 0%, ферум – 99,99%, хром – 59,41%
Осадження починали за $343 \text{ K}$ , кип'ятили 40 хв., відстоювали 24 год. в маточному розчині.	Магній - 2,03%, ферум – 99,99%, хром – 78,93%
Осадження починали за $313 \text{ K}$ , кип'ятили 20 хв., відстоювали 24 год. в маточному розчині, фільтр – червона стрічка	Магній - 39,93%, ферум – 99,99%, хром – 83,47%
Осадження починали за $343 \text{ K}$ , осад по чергово охолоджували до $283 \text{ K}$ та нагрівали до $343 \text{ K}$ , відстоювали 48 год. в маточному розчині.	Магній - 67,99%, ферум – 99,99%, хром – 92,58%

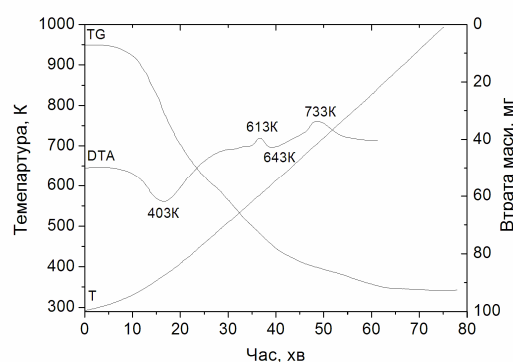
співвідношення оксидів металів у синтезованих препаратах.

Дослідження процесу синтезу твердих розчинів магній ферит-хромітів методом ДТА і ТГ проводили на приладі “Derivatograph-Q 1000” в динамічному режимі в інтервалі 373 – 1273 К при швидкості нагріву 283 – 293 К/хв. Фазовий склад спечених порошків визначався методом рентгенофазового аналізу (РФА) в  $RhK\alpha$  - випромінюванні. Питому поверхню співосаджених гідроксидів та порошків феритів вимірювали методом адсорбції азоту.

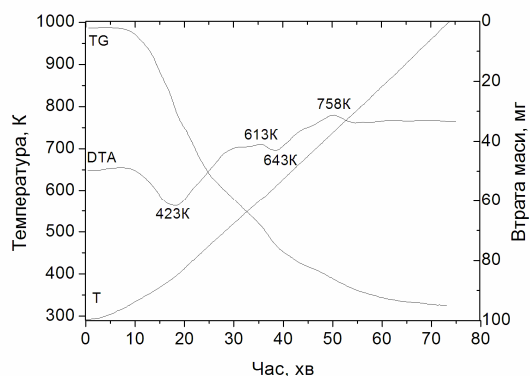
## II. Результати та обговорення

Максимально повне осадження всіх трьох компонентів відбувається, на нашу думку, завдяки структуроутворюючим властивостям ферум-вмісного компоненту. Тобто процес співосадження в даному випадку уявляє собою перехід компонентів у тверду фазу осаду ферум гідроксиду, що формується в першу чергу і є колектором. Перехід компонентів у тверду фазу відбувається завдяки: адсорбції, хімічному співосадженню, ізоморфному співосадженню [7] та оклюзії [16].

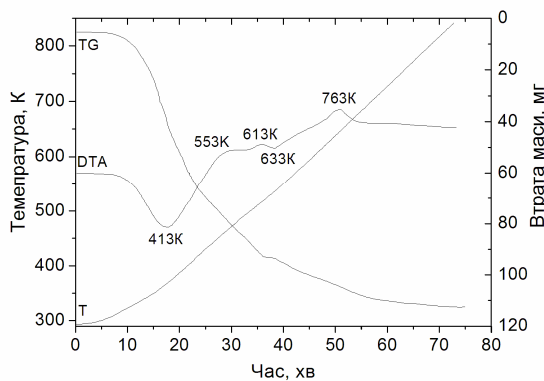
Продукт осадження уявляє собою високодисперсний осад, що повільно



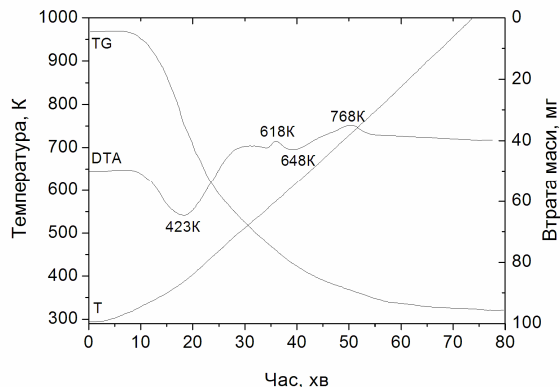
а



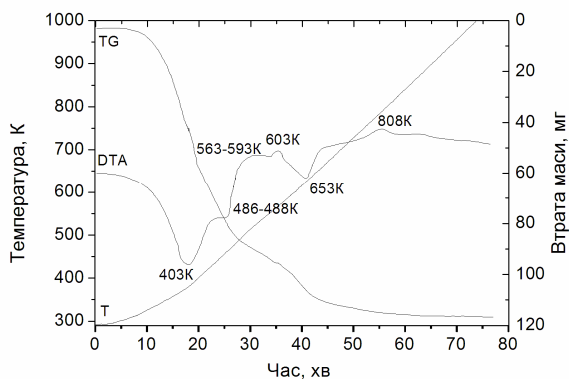
б



в



г



д

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 -  $x=2$

відстоюється та важко фільтрується. При відстоюванні гелю сумісно свіжеосаджених аморфних гідроксидів в маточному розчині на протязі 48 год. він підлягає старінню. Це проявляється в зменшенні об'єму, зміні кольору та укрупненні частинок. Даний процес протікає самочинно, є дуже складним і його не можна пояснити тільки кристалізацією чи укрупненням частинок, оскільки він може бути пов'язаний з фазовими перетвореннями, що відбуваються в системі. Але питання про хімічний склад шпінельної фази, яка ймовірно утворюється внаслідок нетривалого старіння, не можна вважати остаточно вирішеним. З однієї сторони, можна вважати, що вона належить відповідним ферит-хромітам, з іншої – близькості параметрів ґратки ферит-хромітної шпінелі та  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , який кристалізується за цим же механізмом, 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 ендотермічних піків, що чергуються, а також два перегиби за 533 – 583 К і 690 – 753 К. Ендотермічний ефект за 403 – 428 К корелює з помітною втратою маси зразків в інтервалі 313 – 573 К та відповідає частинній дегідратації. З ТГ-кривих можна зробити висновок, що дегідратація відбувається до 773 – 873 К. Екзоефект, що спостерігається за 613 – 618 К, ймовірно відображає процес формування ґратки шпінелі шляхом перебудови полімерних ланцюгів. Другий ендотермічний пік за 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 перегибу та дуже розмитих ефектів.

Останній екзоефект (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 «магнійгидроксидного» компоненту.

Структурні перетворення в сумісно осаджених магній та ферум (III) гідроксидах описані в роботі [17], автори якої вважають, що при співосадженні не утворюється рентгеноаморфний ферит  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  з неупорядкованою шпінелевою структурою. Більш імовірно, що система  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-Fe}(\text{OH})_3$  складається з шарів гідроксидів, що чергуються, тобто являє собою молекулярну сполуку вкорінення з несталим складом. На утворення шаруватої структури при співосадженні ферум (III) гідроксиду з гідроксидом двовалентного металу вказував і В.П. Чалий [7], який описував її як гексагональну ґратку побудовану з впорядкованих шарів  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , між якими розташовані неупорядковані шари ферум гідроксиду, причому 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 феруму в зразках, що добре видно з ТГ-кривих.

На основі аналізу даних, одержаних за допомогою дериватографічних та рентгенівських методів дослідження, встановлено, що формування магній ферит-хромітів із сумісно осаджених гідроксидів завершується за ~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 за 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 магній, ферум та хром гідроксидів системи  $\text{Mg}(\text{Fe}_x\text{Cr}_{2-x})\text{O}_4 \times n\text{H}_2\text{O}$  показав, що дані зразки є повністю рентгеноаморфними, що пов'язано з їх значною високою дисперсністю. Аналітична обробка дифрактограм дала можливість встановити, що синтезовані ферит-хроміти магнію являють собою однофазну шпінель і не містять домішок  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  та  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Таким чином, рентгеноаморфний характер та низька, порівняно з твердофазним синтезом, температура формування шпінельної фази

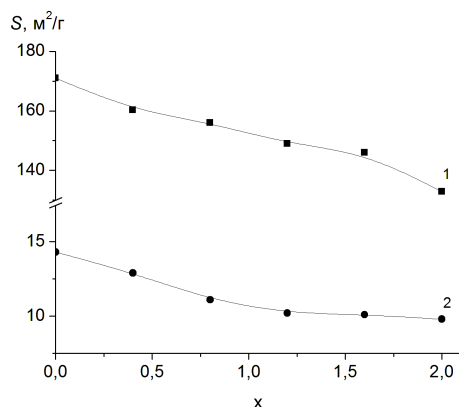


Рис. 2. Залежність питомої поверхні зразків співосаджених гідроксидів (1) та феритів (2) системи  $Mg(Fe_xCr_{2-x})O_4$ , одержаних методом гідроокисного співосадження, від вмісту Fe (x)

сумісно осаджених гідроксидів можуть бути пояснені двома причинами: або захисною дією гелю ферум гідроксиду, 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 магній, ферум та хром гідроксидів, то, швидше за все, в полімерній матриці йони хрому поступово замінюватимуться на ферум йони, за рахунок чого зв'язки полімерної матриці з підвищенням вмісту феруму 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. В такій сполуці магній, ферум та хром гідроксиди 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

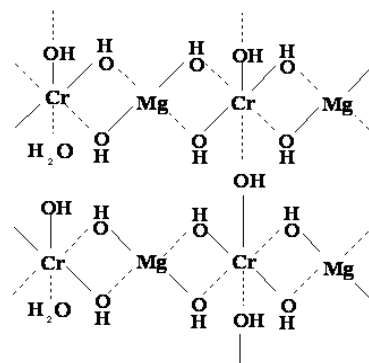


Рис. 3. Будова хімічної сполуки-продукту сумісного осадження гідроксидів магнію та хрому

співосаджених гідроксидів, якщо їх склад близький до складу фериту, оскільки за такої умови ґратка фериту може виникнути в результаті незначного зсуву йонів. Якщо ж система містить надлишкову кількість магній, ферум чи хром йонів порівняно із складом фериту, середня відстань, на яку дифундують йони металу та кисню в процесі утворення кристалів, збільшується.

## Висновки

1. 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.

2. Досліджено термічний розклад сумісно осаджених гідроксидів вище зазначених металів, одержаних в температурному діапазоні 283 - 373K в атмосфері. Підтверджена наявність хімічної взаємодії гідроксидів при сумісному осадженні та утворення гідроксокомплексів полімерного типу як праструктури шпінелі.

3. 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.

4. Показано, що утворення праструктури сприяє шпінелеутворенню в м'яких умовах – при нагріванні в маточному розчині та спіканні за температури 873 – 973 K. Термічний розклад сумісно осаджених у феритному співвідношенні магній, ферум та хром гідроксидів 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.

5. Встановлено, що поверхня співосаджених гідроксидів ( $S=171-132,9 \text{ м}^2/\text{г}$ ) та спечених при

температурі 1273 К ферит-хромітів ( $S=14,3-9,8 \text{ м}^2/\text{г}$ ) у системі  $\text{Mg}(\text{Fe}_x\text{Cr}_{2-x})\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) збільшується з підвищенням вмісту хрому в системі.

### Література

1. Белоус А.Г., Пашкова Е.В., Елшанский В.А. Ферритообразование при термообработке системы гидроксидов железа, никеля и цинка // Укр.хим.журнал. – 2001. – Т.67, № 1. – С.11 – 15.
2. Клещев Д.Г., Толчев А.В., Первушин В.Ю. Фазообразование в системах  $\alpha(\delta)\text{-FeOOH-M(OH)}_2\text{-H}_2\text{O}$  ( $\text{M-Mn, Co, Zn}$ ) // Неорганические материалы. – 2004. – Т.40, №3. – С. 317 - 322.
3. Клещев Д.Г. Получение нанокристаллических оксидов Ti, Mn, Co, Fe и Zn в водных растворах при термообработке // Неорганические материалы. – 2005. – Т.41, №1. – С. 46 - 53.
4. Адаменко О.М., Лісняк С.С., Нємий С.М. Кристалохемічні дослідження природних хромшпінелідів та їх перетворення при нагріванні // Доповіді НАН України. – 1999. - №5. – С.150-153.
5. Ерастова А.П., Саксонов Ю.Г. Определение катионного распределения и кислородного параметра в системе  $\text{MgFe}_{2-y}\text{Cr}_y\text{O}_4$  // Ферриты и бесконтактные элементы: Сб. науч. трудов. – Минск: Изд-во Академии Наук БССР, 1963. – С.163 – 175.
6. Рабкин Л.И., Соскин С.А., Эпштейн Б.Ш. Ферриты. Строение, свойства, технология производства. - Л.: Энергия, 1968. - 384 с.
7. Чалый В.П. Гидроокиси металлов (закономерности образования, состав, структура и свойства). – К.: Наукова думка, 1972. – 168с.
8. Руководство по неорганическому синтезу. - М.: Химия, 1997. - 320с.
9. Бабко А.К., П'ятницький І.В. Кількісний аналіз. – К.: Вища школа, 1974. – 352с.
10. ГОСТ 10398-76. Комплексонометрический метод определения содержания основного вещества. – М.: Изд-во стандартов, 1976. – 17с.
11. Матківський М.П., Бітнева А.В. Термогравіметричні дослідження ферит-хромітних шпінелей отриманих методом гідроокисного співосадження // Тез. доп. наук. конф. "Львівські хімічні читання". – Львів, 2003. – С. Ф58.
12. Бітнева А.В., Матківський М.П. Синтез ферит-хромітних порошків методом гідроокисного співосадження // Тез. доп. наук.-практ. конф. "Природничі науки на межі століть (до 70-річчя природничо-географічного факультету НДПУ)". - Ніжин, 23-25.03.04. - Ніжин: НДПУ ім. М.Гоголя. - 2004. - С.120-121.
13. ГОСТ 4209-77. Реактивы. Магний хлоритый 6-водный. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 1977. – 9с.
14. ГОСТ 4147-74. Реактивы. Железо (III) хлорид 6-водный. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 1974. – 17с.
15. ГОСТ 4473-78. Реактивы. Хром треххлористый 6-водный. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 1978. – 11с.
16. Химические методы анализа: Учеб. пособие для хим.-технол. вузов / В.И. Посыпайко, Н.А. Козырева, Ю.П. Логачева и др. – М.: Высш. шк., 1989. – 448с.
17. Каратева Т.П., Свиридов В.В. 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, 1965. – С.265-272.
18. Логинова И.Я., Третьяков Ю.Д. Активное состояние продуктов разложения солей и его влияние на формирование керамической структуры и магнитные свойства ферритов // Магнитные и кристаллохимические исследования ферритов: Сб. статей под ред. К.П. Белова, Ю.Д. Третьякова. – М.: Изд-во МГУ, 1971. – С. 239-271.
19. Антропова О.А. Исследование процессов синтеза и термического разложения совместно осажденных гидроксидов кобальта (II), меди (II) и хрома (III): Автореф. дис...канд. хим. наук. - Свердловск, 1979. - 25с.
20. Алесковский В.Б. Химия твердых веществ: Учеб. пособие для вузов. - М.: Высш. шк., 1978. - 256 с.

**Луцась А.В.** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної і прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

**Матківський М.П.** – кандидат технічних наук, доцент кафедри теоретичної і прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.