

УДК 546.1; 548.753.7; 620.184.3

## НИТЕВИДНЫЕ ЧАСТИЦЫ ЖЕЛЕЗА ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ ГИДРОКСОХЛОРИДНЫХ ФОРМ ЖЕЛЕЗА(III)

С. С. Бердонос, И. А. Кабанов, И. В. Мелихов, Д. Г. Бердоносова, С. Б. Баронов, А. Г. Богданов

(кафедра радиохимии)

Установлено, что при восстановлении водородом различных гидроксохлоридных форм Fe(III) при температуре 400–780 ° образуются нитеобразные частицы железа, длина которых достигает 150–200 мкм. Выявлено, что образованию нитеобразных частиц способствует наличие в исходном материале дендритных кристаллов NH<sub>4</sub>Cl, сублимация которых при температуре 170–250 °, вероятно, приводит к появлению в объеме материала протяженных пустот. После формирования за счет реакции восстановления микрочастиц кристаллов железа дальнейшее их разрастание обеспечивается за счет поступления к их поверхности по пустотам паров FeCl<sub>3</sub>. Пары этого вещества возникают при термическом разложении аморфного оксихлорида железа.

В течение довольно длительного времени в литературе [1–8] обсуждаются методы получения нитевидных кристаллов железа и исследуются свойства образующихся микрочастиц. При этом в качестве способа получения нитевидных частиц обычно используют метод выращивания из паровой фазы на подходящей затравке нитевидных кристаллов железа за счет восстановления водородом паров FeCl<sub>2</sub> при температуре 700 – 800°.

Получение нитевидных частиц железа возможно иным путем. Состоит он в следующем. Химическим методом готовится твердый гидроксохлорид железа(III), разложение которого при нагревании на Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и FeCl<sub>3</sub> происходит при температуре около 350°, причем при этой же температуре выделяющийся летучий FeCl<sub>3</sub> способен быстро реагировать с водородом с образованием микрокристаллов металлического железа. Эти микрокристаллы способны выступать как затравки при последующем образовании металлического железа за счет указанного восстановительного процесса. Так как образующиеся микрокристаллы железа анизотропны, то можно ожидать, что за счет различий в скоростях роста разных граней этих затравочных кристаллов в ходе восстановительного процесса будут образовываться нитевидные частицы железа.

Для реализации этой идеи мы использовали два оксихлоридных материала железа(III). Для получения первого материала каплю концентрированного водного раствора FeCl<sub>3</sub> диаметром 2,5–3,0 мм, сформированную на выходе полиэтиленовой трубки, на 4–6 мин помещали в атмосферу аммиака. Эту атмосферу обеспечивали с помощью 25%-го водного раствора аммиака, находящегося при комнатной температуре (рис. 1).

В результате на поверхности капли формировалась коричневая корка. Эту каплю осторожно отделяли от трубки и для удаления избыточного раствора переносили в этанол, а затем в ацетон. Полученный полый шарик высушивали на воздухе в течение 2–3 сут до постоянной массы. Масса одного шарика составляла 8–10 мг. В дальнейшем приготовленный таким образом материал восстанавливали при нагревании водородом до образования железа.

Другим исходным материалом для получения железа служил препарат FeOCl, полученный нагреванием смеси FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O марки «ч.д.а» и безводного FeCl<sub>3</sub> по методике, изложенной в работе [9]. Найденные из рентгенограммы параметры ромбической решетки FeOCl оказались практически тождественны тем, которые приведены для этого вещества в [9].

Предварительно было выполнено исследование веществ, синтезированных в первом и во втором случае, в частности получены сведения об их составе и поведении при нагревании.

По данным локального микроанализа (электронный микроскоп Amray, США), материал шарика содержал железо, хлор, азот и кислород (водород не определяли).

По данным рентгенофазового анализа (дифрактометр «ДРОН-3», кобальтовый анод), в веществе, из которого состоят полые шарики, можно обнаружить только фазу NH<sub>4</sub>Cl. Следовательно, соединение, содержащее железо, при данных условиях рентгеноаморфно.

Методом прямой потенциометрии с использованием хлорсеребряного селективного электрода было выполнено определение общего содержания хлора в этом веществе. Оказалось, что оно составляет 17,0±0,3 мас. %.

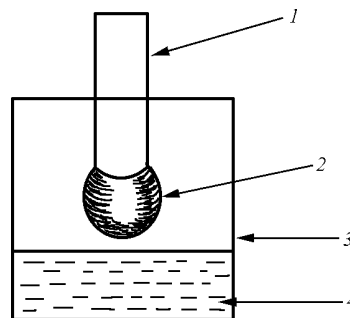


Рис. 1. Схема получения полых макрочастиц гидроксохлорида железа (III) (1 – тонкая пластмассовая трубка, 2 – капля раствора, 3 – стеклянный сосуд, 4 – водный раствор аммиака)

По данным термогравиметрического анализа (рис. 2), материал полых шариков при температуре 80–170° обезвоживается. При этом, вероятно, при температуре 80–100° происходит удаление адсорбционной воды, а при температурах 100–170° – химически связанной воды (например, образующейся при отщеплении гидроксогрупп).

При дальнейшем нагревании при температурах 170–250° происходит сублимация из исследуемого вещества NH<sub>4</sub>Cl. Рентгенофазовый анализ материала, прогретого в течение 1 ч при температуре 250°, свидетельствует о том, что фаза NH<sub>4</sub>Cl в нем уже отсутствует.

Массу сублимированного хлорида аммония (и массу хлора, удаляемого при этом) можно найти по кривой термогравиметрического анализа (ТГА). Оказывается, что после нагревания при 250° в веществе сохраняется 5–7 мас. % хлора.

Полученный в результате нагревания при 250° продукт рентгеноаморфен. Можно предположить, что он содержит гидроксохлорид железа(III) переменного состава. Если этот продукт прогреть при температуре 300–350° в инертной атмосфере, то наблюдается уменьшение его массы, что связано с разложением при этой температуре присутствующего в нем гидроксохлорида железа на летучий FeCl<sub>3</sub> и нелетучий оксид. Выделение летучего FeCl<sub>3</sub> подтверждено данными масс-спектрометрического анализа.

Кривые ТГА образца FeOCl приведены на рис. 3. Видно, что разложение FeOCl, как и гидроксохлорида железа, из которого состоят полые шарики, протекает ступенчато. На последней стадии разложения (при температурах 280–350°) летучим продуктом разложения является трихлорид железа. Этот вывод следует из данных масс-спектрометрического анализа, согласно которым в выделяющихся парах присутствуют фрагменты составов Fe<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub><sup>+</sup>, Fe<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub><sup>+</sup>, FeCl<sub>2</sub><sup>+</sup> и др.

Были проведены опыты по восстановлению материалов полых шариков и FeOCl, помещенных в фарфоровой лодочке в кварцевую трубку, с помощью сухого водорода при температурах 400–780°. Продолжительность каждого опыта составляла от 2,5 до 4,5 ч, при этом около 1 ч происходил разогрев образцов в токе чистого водорода от комнатной до требуемой температуры. После заверше-

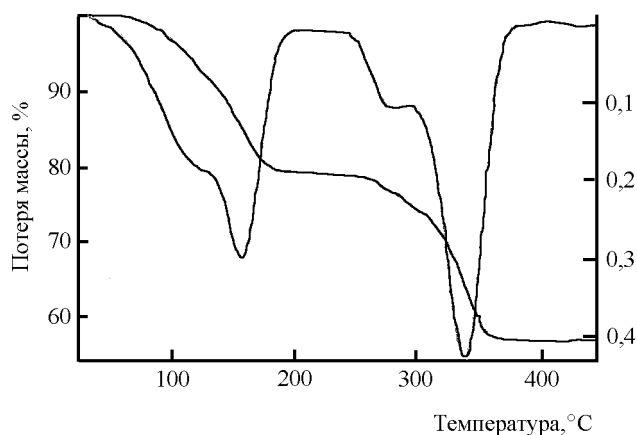


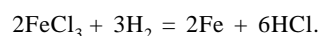
Рис. 3. Кривая ДТА FeOCl

ния нагревания лодочку с полученным препаратом охлаждали в токе водорода до комнатной температуры, а затем выносили на воздух.

Обнаружено, что если для восстановления использован материал полых шариков, то после обработки водородом их форма сохраняется, хотя внешний диаметр немного уменьшается. Масса каждого полученного таким образом полого железного шарика составляет 2–3 мг. По данным рентгенофазового анализа и локального микроанализа, образующийся в результате восстановления материал представляет собой α-Fe. На дифрактограмме наблюдались также слабые линии, которые можно отнести к оксидной фазе железа, вероятно, возникающей на поверхности металла при попадании на воздух восстановленных препаратов.

Во всех случаях полученные после восстановительного нагрева препараты железа по данным электронно-микроскопического изучения представляли собой смесь бесформенных микрочастиц с размерами 0,5–2,0 мкм и тонких нитеобразных частиц (рис. 4 и 5, а). Доля нитеобразных частиц в препаратах обычно составляет около 5 мас.%. Толщина нитеобразных микрочастиц составляет около 1 мкм, длина – (10–50) мкм (в отдельных случаях длина достигает 100–200 мкм).

Полученные данные позволяют заключить, что образование нитевидных частиц железа связано с разложением тех или иных оксохлоридных форм железа(III) при нагревании до температуры 300–400° и выше на нелетучий оксид и летучий FeCl<sub>3</sub>. Возникающие пары FeCl<sub>3</sub> по пустотам, существующим в объеме восстанавливаемого вещества, поступают к определенным участкам поверхности. Попав в атмосферу нагретого до температуры выше 350° водорода, пары FeCl<sub>3</sub> немедленно с ним реагируют



Возможно, образование особенно длинных нитевидных частиц в препаратах полых шариков и отсутствие таких длинных нитевидных частиц в продуктах восстановления FeOCl связано с тем, что в первом случае исходный материал содержит примесь NH<sub>4</sub>Cl, предварительная сублимация которого до начала разложения оксохлоридных форм приводит к появлению в объеме материала протяженных пустот, по которым далее происходит миграция паров FeCl<sub>3</sub> к поверхности. Эти пустоты задают диаметр

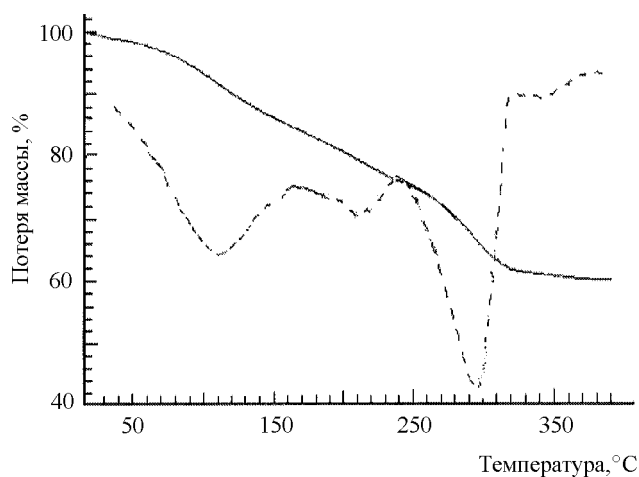


Рис. 2. Кривая ДТА гидроксохлоридного материала полых макрочастиц

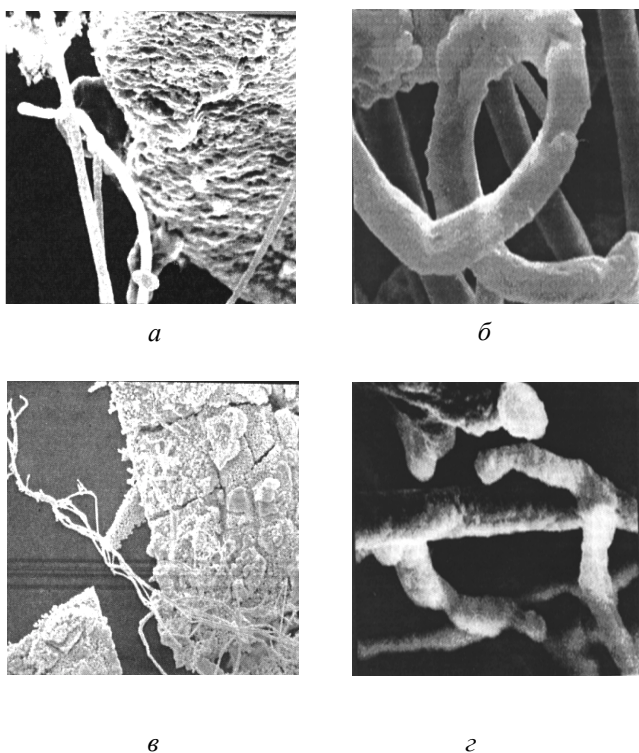


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки препаратов железа, полученных восстановлением гидроксохлоридных макрочастиц (температура восстановления, °С: *a* – 380, *б* – 500, *в* – 600, *г* – 780).

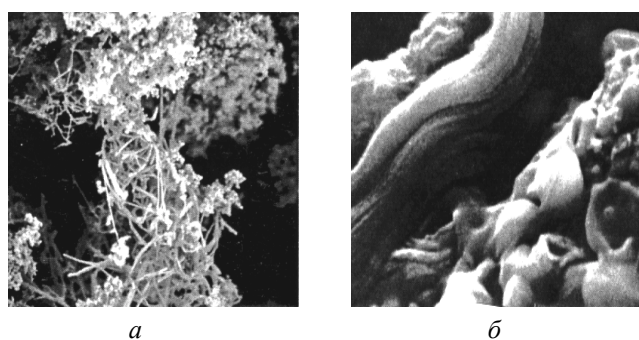


Рис. 5. Электронно-микроскопические снимки препаратов железа, полученных восстановлением: *a* – FeOCl; *б* – материала полых гидроксохлоридных частиц, предварительно прогретого при 450° на воздухе

возникающих частиц металлического железа и обуславливают их нитевидный рост. Но, как уже говорилось, возможно также, что формирование и рост нитевидных частиц связаны и с анизотропией роста первично возникших микрокристалликов железа.

Образующиеся в результате восстановления атомы железа диффундируют к местам роста нитевидной частицы. При этом возможны две ситуации. Во-первых, происходит непрерывный рост гладкой нитевидной частицы (рис. 4, *б* и *г*) – такое положение наблюдается, когда каналы в твердой фазе материала достаточно длинны и по ним происходит непрерывная миграция паров FeCl<sub>3</sub>. Во-вторых, возможно, что каналы периодически закрываются из-за процессов, происходящих в твердой фазе, а затем флуктуативно открываются вновь. В этом случае на растущей ни-

тевидной частице железа появляются «перетяжки», и вся она состоит как бы из отдельных фрагментов (рис. 4, *а*, *в*). В пользу предлагаемой модели формирования нитевидных частиц железа за счет восстановления летучего FeCl<sub>3</sub> водородом при повышенных температурах говорят следующие факты. Во-первых, при использовании в качестве исходного вещества при получении исходных полых макрочастиц в атмосфере аммиака вместо хлорида железа(III) других соединений железа(III) (нитрата, сульфата) в образующемся после восстановления водородом железе нитевидных частиц не наблюдается.

Во-вторых, если полученный по описанной выше методике гидроксохлоридный материал предварительно прогреть на воздухе при температуре 450° (при этом должно произойти полное разложение оксохлорида железа на летучий FeCl<sub>3</sub>, сублимирующий из твердого материала, и на нелетучий оксид), то при последующем воздействии водорода при температуре 600° нитевидные частицы в продукте восстановления также отсутствуют (рис. 5, *б*).

В-третьих, при нагревании обоих оксохлоридных материалов до температуры 300–350°, как свидетельствуют результаты масс-спектрометрических исследований соответствующих образцов, действительно наблюдается выделение летучего хлорида железа(III).

Таким образом, показано, что использование материала, способного к термическому разложению с выделением летучего, легко восстанавливаемого при данных температурных условиях трихлорида железа, может приводить к появлению в образующемся металлическом железе нитевидных частиц α-Fe.

Авторы выражают глубокую благодарность канд. хим. наук А. Н. Рыкову и канд. хим. наук М. А. Прокофьеву за помощь в выполнении экспериментальной части данного исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 97-03-32976).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Одинг И.А.* // *Металловед. и термич. обработка металлов.* 1996. №7. С. 6.
2. *Осипьян Ю.А.* // *Сб. трудов ин-та металлофизики ЦНИИЧМ.* 1964. №8. С. 101.
3. *Аоки Масаки.* // *Маусита дэнки сантек.* Заявка 59-93867. Япония. Заявл. 10.11. 82. No.57-201400. Опубл. 30.05.84. Цит. По РЖМет. 1985. И1180.
4. *Bojarski Z., Sirowiec M.* // *J. Cryst. Growth.* 1979. **46.** P. 43.
5. *Kaneko T.* // *J. Cryst. Growth.* 1978. **44.** P. 14.
6. *Madurga V., Vazquez M., Becerril J., Hermando A.* // *Dig. Intermag. Conf. Los Angeles, California, 1977. N.Y., 1977.* 28/5.
7. *Кулинич В.И., Бондаренко А.В., Кукоз Ф.И. и др.* // *Нитевидные кристаллы и тонкие пленки.* Воронеж, 1975. С. 215.
8. *Йосидзуми С., Сибута Т., Цутин Х. и др.* *Способ получения ферромагнитных порошков с частицами игольчатой формы из материалов на основе железа.* Япония. Заявл. 23.05.80, №55-67938; опубл. 21.12.1981.
9. *Schaefer H.* // *Z. anorg. allg. Chem.* 1949. В.260, Н. 5/6. S. 279.