

В. И. АРХАРОВ, А. К. ВАРСКАЯ, М. Г. ЖУРАВЛЕВА и Г. И. ЧУФАРОВ

О ВОССТАНОВЛЕНИИ СМЕСЕЙ МАГНИТНОЙ ОКИСИ ЖЕЛЕЗА С ЗАКИСЯМИ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА

(Представлено академиком И. П. Бардиным 8 IX 1952)

При восстановлении смеси окислов металлов необходимо учитывать взаимодействия в твердой фазе, влияющие на равновесный состав газовой фазы.

Некоторые авторы при изучении восстановления ферритов, а также смесей окиси железа с другими окислами судили об изменениях, происходящих в твердой фазе, на основании хода кривой равновесного состава газовой фазы. Так, А. С. Тумарев (1) исследовал восстановление ряда ферритов и смесей окислов и пришел к выводу о том, что изменение равновесного состава газовой фазы имеет место в тех случаях, когда окислы способны образовывать между собой твердые растворы или химические соединения. Например, смесь $Fe_2O_3 + NiO$ при 900° восстанавливается аналогично ферриту, что указывает на образование последнего при этой температуре. Восстановление же феррита никеля протекает с образованием твердых растворов. В работе Ю. П. Симанова и др. (2) по восстановлению феррита кобальта водородом проведены рентгенографические исследования продуктов восстановления. На всех стадиях восстановления были обнаружены три фазы переменного состава — ферритная, закисная и металлическая.

Вышеупомянутые авторы в своих работах исходили из окиси железа, между тем большое разнообразие магнетитовых руд наталкивает на необходимость исследовать восстановление магнитной окиси железа в присутствии других окислов.

В настоящей работе проведено исследование по восстановлению магнитной окиси железа в смеси с закисью кобальта или с закисью никеля. О превращениях, происходящих в твердой фазе в процессе восстановления, судили как по изменению состава равновесной газовой фазы, так и на основании рентгенографического исследования продуктов восстановления.

Исходные материалы и методика исследования

В качестве исходных материалов были взяты следующие окислы: магнитная окись железа, полученная путем окисления восстановленного железа в токе углекислоты, закись никеля, полученная термическим разложением азотнокислого никеля, и закись кобальта, полученная диссоциацией Co_3O_4 в атмосфере азота.

Тщательно растертая смесь $Fe_3O_4 + CoO$ или $Fe_3O_4 + NiO$, взятых в молекулярном соотношении, помещалась в лодочке в кварцевую трубку,

вставленную в печь. После предварительной откачки до высокого вакуума печь нагревалась до 800° и в аппаратуру впускалась окись углерода.

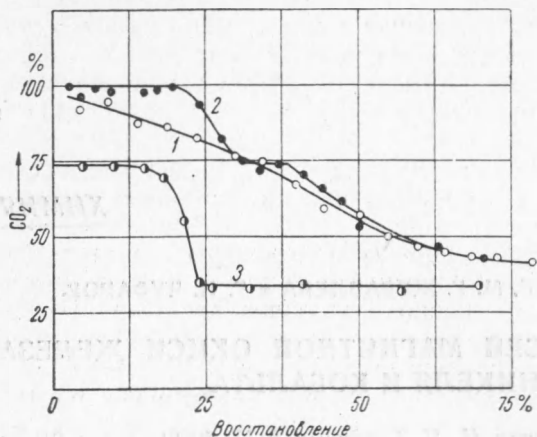


Рис. 1. Состав равновесной газовой фазы при восстановлении смесей: 1 — $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CoO}$, 2 — $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{NiO}$, 3 — Fe_3O_4

40, 50 и 80%. Для прецизионных измерений параметра решетки были получены рентгенограммы в камере Престона. Точность измерений параметра 0,0005—0,001 Å.

Результаты рентгеновского анализа приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Фазовый состав продуктов восстановления смеси $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CoO}$

| Восстановление, % | Фаза | Параметр решетки в Å |
|---------------------------------|-------------------------|----------------------|
| 0 после нагревания в вакууме | (Co,Fe)O | 4,260 _{1±5} |
| | Fe_3O_4 | 8,378 |
| 10 | (Co, Fe)O | не промер. |
| | Co | 3,542 _{1±8} |
| | Fe_3O_4 | 8,379 _{6±7} |
| 20 | Co | 3,543 _{4±8} |
| | Fe_3O_4 | 8,379 _{0±7} |
| 30 | (Fe, Co)O | 4,289 _{4±5} |
| | Co | 3,539 _{5±8} |
| | Fe | 2,840 _{6±6} |
| 40 | (Fe, Co)O | 4,291 _{5±5} |
| | Co | 3,538 _{1±8} |
| | Fe | 2,845 _{0±6} |
| 50 | (Fe,Co)O | 4,296 _{4±5} |
| | Co | 3,539 _{1±8} |
| | Fe | 2,852 _{3±6} |

Таблица 2

Фазовый состав продуктов восстановления смеси $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{NiO}$

| Восстановление, % | Фаза | Параметр решетки в Å |
|-------------------|-------------------------|----------------------|
| 10 | Ni | 3,517 _{5±8} |
| | Fe_3O_4 | 8,380 _{±1} |
| 20 | Ni | 3,517 _{0±8} |
| | Fe_3O_4 | 8,380 _{0±1} |
| 30 | (Fe, Ni)O | не промер. |
| | (Fe, Ni)O | 4,289 _{6±5} |
| | (Ni, Fe) | 3,526 _{7±8} |
| 40 | Fe_3O_4 | 8,380 _{±1} |
| | (Fe, Ni)O | 4,290 _{5±5} |
| | (Ni, Fe) | 3,553 _{4±8} |
| 50 | Fe_3O_4 | не промер. |
| | (Fe, Ni)O | 4,299 _{9±5} |
| | (Ni, Fe) | 3,562 _{5±8} |
| 80 | (Fe, Ni) | не промер. |
| | (Fe, Ni)O | 4,301 _{0±5} |
| | (Ni, Fe) | 3,586 _{4±8} |
| | (Fe, Ni) | 2,362 _{6±6} |

Восстановление смеси $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CoO}$. Изменение состава равновесной газовой фазы при восстановлении смеси $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CoO}$ показано на рис. 1, 1. Кривая имеет непрерывный спад, что указывает на переменный состав твердой фазы. Рентгенографические исследования продуктов восстановления смеси $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CoO}$ (табл. 1) подтверждают наличие фаз переменного состава.

Даже в процессе нагревания до 800° происходит взаимодействие магнитной окиси железа с закисью кобальта с образованием твердого раствора $\text{CoO} - \text{FeO}$ феррита переменного состава $(\text{Fe}, \text{Co})\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

На рентгенограмме образца, полученного нагреванием исходной смеси до 800° , обнаружены фаза типа шпинели с параметром несколько меньше, чем для чистого Fe_3O_4 , и твердый раствор $\text{CoO} - \text{FeO}$ с параметром 4,260 Å против 4,252 Å для чистого CoO . По приблизительному подсчету концентрация FeO в таком растворе составляет 30 ат. %

По диаграмме состояния $\text{CoO} - \text{FeO}$ (3), при 800° возможно образование твердых растворов $(\text{Co}, \text{Fe})\text{O}$ с максимальной концентрацией FeO до 33% и твердых растворов $(\text{Fe}, \text{Co})\text{O}$ с преобладанием FeO и содержанием CoO до 10%. Кроме того, известно, что ферриты Co и Fe образуют твердые растворы при всех концентрациях.

Из рассмотрения кривой равновесия и фазового состава продуктов можно представить следующую последовательность течения процесса восстановления. Вначале идет восстановление твердого раствора $(\text{Co}, \text{Fe})\text{O}$, в результате которого образуется металлический твердый раствор, богатый кобальтом. Вюститная фаза по мере восстановления обогащается железом. Восстановление феррита начинается приблизительно около 20% восстановления. При 50% восстановления эта фаза уже не обнаруживается. Продуктом восстановления $(\text{Fe}, \text{Co})\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ является вюститная фаза, богатая железом $(\text{Fe}, \text{Co})\text{O}$, о чем можно судить по величине параметра решетки. Последний постепенно растет от 4,2894 до 4,2964 Å, приближаясь к параметру железного вюстита. По мере восстановления содержание железа в $(\text{Fe}, \text{Co})\text{O}$ увеличивается за счет заполнения так называемых «дырок» решетки атомами железа. Этот твердый раствор образует при восстановлении металлическую фазу (Fe, Co) также переменного состава. Параметр ее возрастает от 2,84 до 2,85 Å, что свидетельствует о росте концентрации железа.

Восстановление смеси $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{NiO}$. Рис. 1, 2 показывает изменение состава равновесной газовой фазы при восстановлении смеси $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{NiO}$. Как видно из рисунка, в начале кривой имеется горизонтальный участок при содержании $\text{CO}_2 \sim 100\%$. Он соответствует первоначальному восстановлению закиси никеля до металлического никеля, причем состав равновесной газовой фазы в течение этого периода остается постоянным и отвечает условию равновесия при восстановлении NiO до Ni . Рентгеновский анализ обнаруживает на этом участке металлический никель, с нормальным параметром решетки (3,547 Å).

Если бы смесь $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{NiO}$ восстанавливалась как простая механическая смесь, то после восстановления всей закиси никеля на диаграмме равновесия появился бы резкий скачок на вторую горизонталь, отвечающую равновесию $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeO}$. Однако этого нет, и кривая имеет наклонный участок, характерный для восстановления твердого раствора. Следовательно, восстановленный никель реагирует с магнитной окисью железа. Действительно, рентгеновский анализ обнаружил на этом участке присутствие твердого раствора $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{O}$ с параметром 4,268 Å, что значительно ниже параметра для чистого FeO . Согласно диаграмме состояния, в системе $\text{FeO} - \text{NiO}$ (3) при 800° образуется непрерывный ряд твердых растворов замещения. Введение в решетку FeO атомов никеля уменьшает параметр.

Восстановление твердого раствора (Fe, Ni) O происходит с образованием металлической фазы (Ni, Fe) переменного состава с преобладанием никеля. По мере восстановления содержание железа в никеле растет, о чем свидетельствует непрерывный рост параметра для металлического никеля от 3,517 Å для чистого никеля до 3,3814 Å для образца восстановления до 80%. Диаграмма состояния Fe—Ni (4) указывает на образование при 800° непрерывного ряда твердых растворов. При замещении атомов никеля атомами железа параметр решетки возрастает. В свою очередь, твердый раствор (Fe, Ni) O также обогащается железом, все более приближаясь по своему составу к железному вюститу.

Небольшая горизонтальная площадка на кривой, соответствующая восстановлению магнитной окиси железа, является результатом неоднородности восстанавливаемого порошка, в котором, несмотря на перемешивание, могли сохраниться отдельные зерна магнитной окиси железа, не соприкасающиеся с закисью никеля.

Дальнейший спад кривой обусловлен восстановлением вюстита, причем при 50% восстановления появляется фаза металлического железа.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. С. Тумарев, Автореферат докт. диссерт., Л., 1949. ² Ю. П. Симанов, Л. Л. Клячко-Гурович, Я. И. Герасимов, Вестн. Моск. ун-та, № 10 (1950).
³ J. Benard, C. R., 203, 1356 (1936). ⁴ М. Хансен, Структуры бинарных сплавов, М.—Л., 1941.