

HODNOCENÍ VÝCHOZÍCH LÁTEK PRO VÝROBU FERITŮ EMANAČNÍ TERMICKOU ANALÝZOU

I. Reaktivita oxidů Fe_2O_3 a ZnO

VLADIMÍR BALEK

Ústav jaderného výzkumu, 250 68 Řež

Došlo 24. 1. 1983

Na příkladu směsi oxidů ZnO — Fe_2O_3 je ukázána možnost použití emanační termické analýzy ke sledování průběhu reakce ve výchozí směsi pro přípravu feritů a k rozlišení rozdílů v reaktivitě jednotlivých komponent. Při použití emanační termické analýzy byly charakterizovány rozdíly v reaktivitě výchozích oxidů ZnO a Fe_2O_3 , způsobené různou teplotou jejich zpracování a různou chemickou historií Fe_2O_3 . Bylo zjištěno, že reaktivita vzorků Fe_2O_3 klesá s teplotou předběžného zpracování, zatímco u ZnO je tomu naopak. Výsledky ETA jsou srovnávány s výsledky běžně používaných způsobů pro hodnocení reaktivit práškových materiálů, měřením měrného povrchu a katalytické aktivity. Ze srovnání těchto výsledků vyplynulo, že údaje ETA lépe odpovídají chování látek v průběhu technologického zpracování než např. měření měrného povrchu adsorpční metodou.

ÚVOD

Fyzikální a chemické vlastnosti výchozích látek pro výrobu feritů mají rozhodující vliv na výslednou mikrostrukturu a magnetické parametry feritů. Např. přítomnost různých nečistot a příměsí výrazně ovlivňuje reaktivitu výchozích látek. Reaktivita dále závisí na tvaru a velikosti částic, na tepelné a chemické historii přípravy látek a na plynném médiu (jeho parciálním tlaku kyslíku), v němž k tvorbě feritu dochází.

Parametry běžně používané pro hodnocení reaktivit výchozích práškových oxidů, jako velikost měrného povrchu, setřepná hustota, stlačitelnost, rozpustnost v kyselinách apod., ne vždy správně charakterizují skutečnou reaktivitu práškového materiálu v podmínkách reakce tvorby feritu.

V této práci je navržen nový způsob hodnocení reaktivit oxidů Fe_2O_3 a ZnO přímo v reakční směsi a v konkrétních podmínkách reakce tvorby feritu. Způsob je založen na použití emanační termické analýzy [1, 2] známé svou mimořádnou citlivostí ke změnám povrchu práškových materiálů, jejich morfologie a stupně uspořádanosti struktury.

PRINCIP POUŽITÍ EMANAČNÍ TERMICKÉ ANALÝZY

Emanační termická analýza [2] (ETA) je založena na měření rychlosti uvolňování inertních radioaktivních plynů (např. radonu) ze studovaných vzorků, předešle radioaktivně značkových.

Na uvolňování radonu ze studované látky se podílí několik procesů, jako: strukturální a chemické přeměny v látce, — difúze radonu v látce, — zpětný odraz atomů radonu vzniklých rozpadem jejich mateřských radioizotopů podle schématu



Pro případ, že ve vzorku nedochází ke strukturálním či chemickým přeměnám, je emanační schopnost vzorku dána vztahem

$$E = [K_1 + K_2(D/\lambda)^{1/2}]. S_{\text{eff}} \cdot \rho, \quad (1)$$

kde K_1 a K_2 jsou konstanty, D je difúzní koeficient radonu v pevné látce, S_{eff} je efektivní povrch vzorku vztahžený na jednotku hmotnosti a ρ je hustota.

Jestliže ve vzorku dochází ke chemické či jiné transformaci, odráží emanační schopnost vzorku jednotlivé procesy, a to v té míře, nakolik se mění S_{eff} , popř. D .

Pro popis změny emanační schopnosti během přeměny pevné látky, jako reakce feritu, byl navržen vztah [3]

$$E_{\varphi} = \xi_t(1 - \xi_t) K_{\varphi} u, \quad (2)$$

kde E_{φ} je hodnota emanační schopnosti, vyvolaná fázovou přeměnou, ξ_t je stupeň přeměny definovaný jako poměr počtu atomů vznikající nové fáze k celkovému počtu atomů ve vzorku, K_{φ} je konstanta charakterizující typ fázové přeměny, u je rychlost pohybu fázového rozhraní látkou.

Experimentálně zjištěná časová či teplotní závislost emanační schopnosti vzorku během přeměny indikuje stav povrchu a jeho změny, difúzní vlastnosti struktury a změny struktury vzorku. U vzorku reakční směsi ZnO—Fe₂O₃ je možno na křivce teplotní závislosti emanační schopnosti sledovat v celém průběhu ohřevu změny povrchu jednotlivých komponent reakční směsi, indikovat teplotu vzájemné interakce komponent směsi a uspořádání struktury vzniklého reakčního produktu (počátek slinování). Možnost ETA při studiu uspořádání struktury (slinování) pevných látek během izotermního a neizotermního ohřevu je blíže popsána v práci [4].

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Příprava výchozích vzorků

Vzorky oxidu železitého (α -Fe₂O₃) byly připraveny různým způsobem:

a) Tepelným rozkladem různých výchozích solí železa (šťavelanu železnatého, zásaditého uhličitanu, síranu železnatého a Mohrovy soli). Tyto vzorky byly po rozkladu temperovány po dobu 10ti hodin při teplotě 650 °C s následující výdrží 2 hodiny při teplotách 700, 900 a 1100 °C a pomalým chlazením do laboratorní teploty.

b) Tepelným rozkladem zásaditého uhličitanu železitého během ohřevu konstantní rychlostí 10 °C/min do 700, 900 a 1100 °C bez následující temperace. Vzorky byly po dosažení zadané teploty prudce ochlazený na vzduchu.

c) Komerční vzorky označené „pro ferity“, „PPG“, „ČDA“ (Sojuzreaktiv, SSSR).

Vzorky oxidu zinečnatého (ZnO) byly připraveny rozkladem hydroxidu zinečnatého a následujícím ohřevem do 800 °C po dobu 2 hodin, resp. 1200 °C po dobu 1 hodiny. Radioaktivní značkování vzorků ZnO se uskutečnilo přidáním stopových množství radioizotopů ²²⁸Th a ²²⁴Ra do roztoku Zn(NO₃)₂ před srážením Zn(OH)₂. Specifická aktivita vzorků činila 10⁵ Bq/g vzorku.

Příprava reakčních směsí

Výchozí oxidy byly smíchány v molárním poměru 1 : 1 a homogenizovány v achátové misce pod acetonem po dobu 5 minut. Použitý vzorek ZnO byl značkován rovnoměrně v celém objemu. Pro měření ETA bylo použito vzorků o hmotnosti 0,2 g.

Pracovní postup měření pomocí ETA

Připravené směsi $\text{ZnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ byly vloženy v kelímku z křemenného skla do trubkové pece zařízené pro ETA [5,6]. Během měření byl vzorek zahříván rychlostí $10^\circ\text{C}/\text{min}$ do teploty $1\ 100^\circ\text{C}$. Průtok vzduchu použitého jako nosný plyn činil $45\ \text{cm}^3/\text{min}$. Simultánní měření ETA, DTA a dilatometrie se uskutečnila rovněž na zařízení popsaném v práci [6] a vyrobeném firmou NETZSCH (NSR).

Výsledky měření ETA jsou uváděny jako teplotní či časové závislosti relativní emanační schopnosti E , vypočtené podle vzorce

$$E = (A_1 m_2) / (A_2 m_1), \quad (3)$$

kde A_1 je aktivita radonu uvolněného za jednotku času ze vzorku tuhé látky o hmotnosti m_1 , A_2 je aktivita radonu uvolněného za jednotku času z roztoku, v němž byl rozpuštěn vzorek tuhé látky o hmotnosti m_2 . Pro rozpuštění vzorku bylo použito 5%ního roztoku HCl . Přesnost stanovení relativní emanační schopnosti byla $\pm 5\%$, při nízkých četnostech $\pm 15\%$.

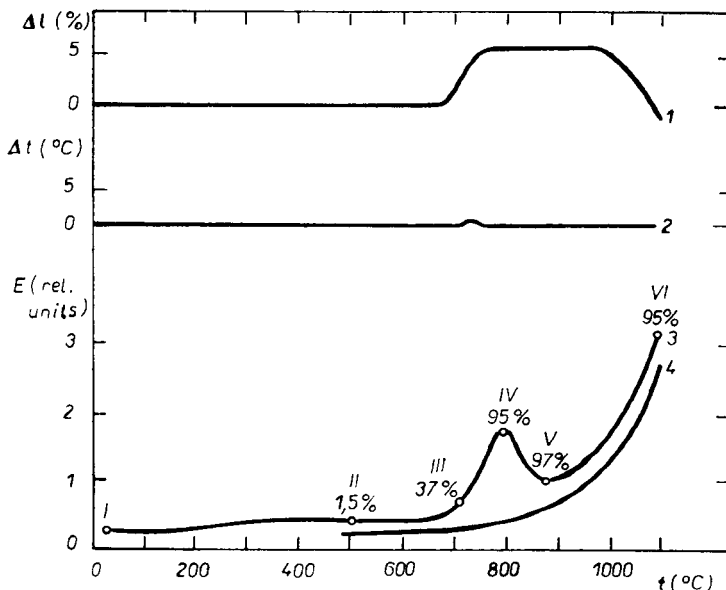
Měrný povrch vzorků byl stanoven pomocí chromatografické metody [7], založené na adsorpci dusíku ve směsi $\text{N}_2 + \text{He}$. Katalytická aktivita vzorků oxidu železitého byla sledována na reakci rozkladu methyalkoholu $2\ \text{CH}_3\text{OH} = (\text{CH}_3)_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ při teplotě 530°C . Bylo použito impulsního zařízení [8] pracujícího v chromatografickém režimu. Postup chemické analýzy stupně zreagování reakční směsi je popsán v práci [9]. RTG difrakční analýza stupně zreagování byla provedena pomocí difraktometru URS-50M (SSSR) za použití FeK_α záření.

VÝSLEDKY A DISKUSE

Reakce ve směsi $\text{ZnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$

Na obr. 1 jsou znázorněny křivky ETA, DTA a dilatometrie při ohřevu směsi $\text{ZnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ konstantní rychlostí $10^\circ\text{C}/\text{min}$ na vzduchu. Jak ukázal Hüttig [10] a další autoři [11–13], při ohřevu směsi $\text{ZnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ dochází k několikastupňové interakci. Nejprve v oblasti teplot $250-400^\circ\text{C}$, na nejméně aktivních místech povrchu obou práškových komponent vzájemně homogenizovaných, se tvoří vrstvička feritu. Tato fáze interakce je indikována na obr. 1 pouze křivkou ETA jako nevýrazný vzrůst emanační schopnosti. Na křivkách DTA a dilatometrické křivce se žádné efekty v této oblasti teplot neprojevují. Jak plyne z výsledků chemické analýzy, při teplotě 400°C proreagovalo méně než 1% reakční směsi, při teplotě 500°C je stupeň zreagování 1,5% (přesnost chemické analýzy činí $\pm 1\%$). Během ohřevu reakční směsi konstantní rychlostí do $1\ 100^\circ\text{C}$ byly odebrány vzorky pro chemickou analýzu a zjištěno, že při teplotě 800°C proreagovalo 95% směsi. Křivky na obr. 1 ukazují, že k největší rychlosti interakce mezi komponentami reakční směsi dochází v oblasti teplot $650-800^\circ\text{C}$, kdy se tvoří reakční produkt v celém objemu směsi. Objem reakční směsi se v této fázi interakce zvětšuje o 5% a při dalším ohřevu zůstává konstantní až do teploty slinování feritu kolem $1\ 000^\circ\text{C}$. Efekt vzrůstu objemu směsi je důsledkem vzniku velmi jemnozrnného reakčního produktu. Velmi slabý exotermický efekt, který doprovází tvorbu feritu, je znázorněn na křivce DTA.

Na křivce DTA dochází v intervalu $650-790^\circ\text{C}$ ke vzrůstu emanační schopnosti, který indikuje intenzivní přestavbu struktury komponent směsi. Pokles E v oblasti teplot $800-900^\circ\text{C}$ odráží skutečnost, že reakce tvorby feritu je prakticky dokončena (teoretický průběh E v závislosti na teplotě během této fáze interakce je



Obr. 1. Křivky ETA (3), DTA (2) a dilatometrie (1) směsi oxidů ZnO a Fe_2O_3 (1 : 1 mol), měřené během ohřevu na vzduchu rychlostí $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Křivka 4 — výsledek ETA měření reakční směsi během opakovaného ohřevu na vzduchu po předchozím ochlazení do 400°C .

popsán vztahem (2). Současně nutno předpokládat, že jemnozrnný reakční produkt se při následujícím ohřevu stabilizuje, dochází k uspořádání struktury. Tento proces se projeví poklesem emanační schopnosti. Zmenšování rozměrů vzorku vlivem slinování feritu popisuje dilatometrická křivka teploty 1000°C . V oblasti teplot nad 1000°C lze na křivce ETA pozorovat prudký vzrůst emanační schopnosti, způsobený vzrůstem rychlosti difuze radonu v reakčním produktu. Křivka ETA měřená během opakovaného hřevu reakčního produktu na vzduchu (křivka 4, obr. 1) ukazuje, že reakce tvorby feritu během prvního ohřevu je završena; exponenciální vzrůst emanační schopnosti charakterizuje strukturní vlastnosti reakčního produktu.

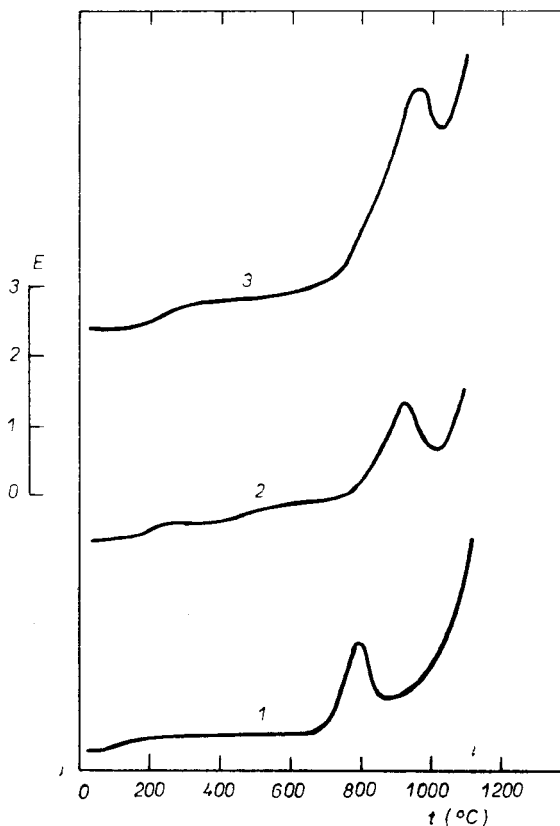
Z uvedeného výkladu je zřejmé, že křivka ETA v teplotním intervalu 650 až 900°C (zlom při teplotě 790°C) citlivě indikuje změny struktury reakční směsi a může být použita jako charakteristika průběhu reakce. V závislosti na průběhu reakce bude se měnit strmost vzrůstu emanační schopnosti, intenzita poklesu a teplotní interval, v němž k těmto změnám emanační schopnosti dochází. Jako hlavní parametr pro charakterizaci reaktivity práškové směsi lze použít teplotu zlomu na křivce ETA, jako doplňkové parametry — šířku teplotního intervalu při konstantní rychlosti ohřevu, resp. strmost vzrůstu, popř. poklesu emanační schopnosti.

Srovnávání reaktivity vzorků Fe_2O_3 s různou chemickou a tepelnou historií vůči referenčnímu vzorku ZnO

Na obr. 2 jsou znázorněny křivky ETA reakčních směsí ZnO— Fe_2O_3 , měřené během ohřevu rychlostí $10^\circ\text{C}/\text{min}$ na vzduchu. Jako komponenty Fe_2O_3 , byly použity vzorky připravené rozkladem zásaditého uhličitanu železato-železitého

a temperované do 700 °C (křivka 1), 900 °C (křivka 2) a 1 100 °C (křivka 3). Z obr. 2 vyplývá, že výchozí komponenty Fe_2O_3 , připravené v teplotním intervalu 700 až 1 100 °C, ztrácejí s vyšší teplotou přípravy na reaktivitě ve směsi ZnO .

Podle výsledků metod běžně používaných k hodnocení reaktivity práškových materiálů — velikosti měrného povrchu a katalytické aktivity — bylo rovněž zjištěno, že se reaktivita vzorku oxidu železitého s rostoucí teplotou přípravy snižuje. V tab. 1 jsou shrnuty hodnoty měrného povrchu, katalytické aktivity a teploty zlomu na křivkách ETA pro reakční směsi, obsahující vzorky oxidu železitého s různou tepelnou a chemickou historií. Jak vyplývá z údajů v tab. 1, relativně největší velikost měrného povrchu přísluší vzorkům připraveným při teplotě 700 °C, přičemž mezi jednotlivými vzorky připravenými z různých výchozích solí železa jsou rozdíly. Relativně největší měrný povrch mají vzorky připravené rozkladem síranu železnatého a Mohrovy soli, nejmenší hodnotu povrchu mají vzorky připravené rozkladem štavelanu železnatého. Tyto rozdíly pramení



Obr. 2. Křivky ETA směsi $\text{ZnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ měřených během ohřevu na vzduchu rychlostí 10 °C/min. Ve směsích byly použity tyto komponenty: ZnO — připravený rozkladem Zn -hydroxidu a následujícím ohřevem do 800 °C po dobu 2 hodin (ZnO byl značkován v celém objemu během přípravy pomocí ^{228}Th a ^{224}Ra). Fe_2O_3 — připravený rozkladem zásaditého uhličitanu železa a následujícím ohřevem do 700 °C (křivka 1), 900 °C (křivka 2) a 1100 °C (křivka 3) s tepelnou výdrží po dobu 2 hodin.

ze skutečnosti, že teplota 700 °C, použitá k tepelnému zpracování vzorků, je velmi blízká teplotě rozkladu síranu železnatého a Mohrovy soli, zatím co je o více než o 300 °C vyšší než teplota rozkladu šfavelanu železnatého.

Tabulka I

Výsledky hodnocení reaktivity oxidu železitého s různou chemickou a tepelnou historií, získané pomocí různých metod

Výchozí sůl železa	Teplota zpracování Fe ₂ O ₃ (°C)	Měrný povrch (m ² /g)	Katalytická aktivita*)	Teplota efektu na křivce ETA (°C)
síran železnatý . 7 H ₂ O	700	9,60	13,2	710
	900	0,49	1,2	850
	1 100	0,16	3,3	960
Mohrova sůl	700	12,59	40,8	740
	900	1,59	7,1	810
	1 100	0,16	5,4	900
šfavelan železnatý . 2 H ₂ O	700	1,78	9,5	860
	900	0,63	2,7	900
	1 100	0,19	2,3	950
zásaditý uhličitán železa	700	5,89	35,1	790
	900	0,87	4,5	925
	1 100	0,33	2,8	980

*) % přeměny methylalkoholu při teplotě 530 °C/0,1 g Fe₂O₃

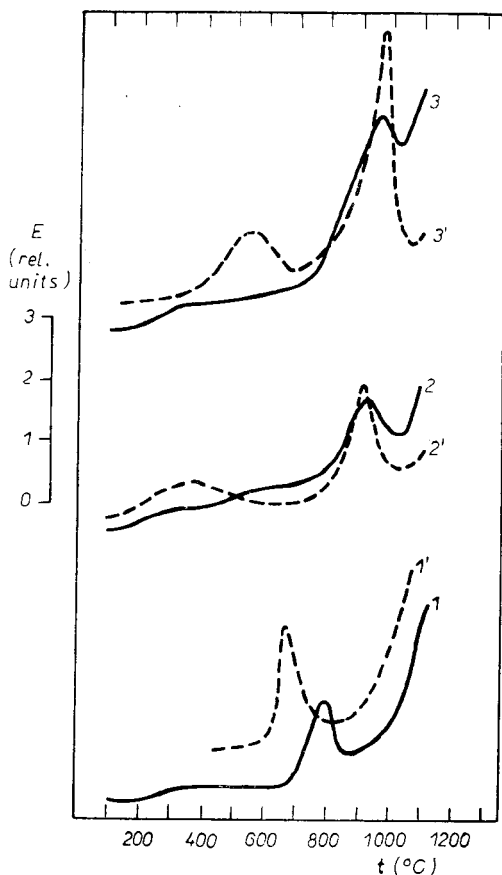
Rozdílné chování vzorku oxidu železitého s různou chemickou historií vysvětluje Hedvall [14] tzv. strukturální paměť materiálu. Podle tohoto klasika chemie pevných látek „zůstává struktura výchozí soli zachována ve struktuře oxidu až do teploty, dokud se pohyblivost krystalické mřížky oxidu nezvýší natolik, že je dosaženo rovnovážného stavu“. Jinými slovy, koncentrace nerovnovážných defektů ve vzorcích oxidu železitého závisí na výchozí soli a na teplotě, při které jsou vzorky zpracovány. I když je dlouhodobým ohřevem při zvolených teplotách vliv chemické historie snížen, projevuje se v hodnotách měrného povrchu, katalytické aktivity a zejména v průběhu křivek ETA.

Při srovnání výsledků hodnocení reaktivity vzorků oxidu železitého různými metodami byly zjištěny mezi těmito výsledky určité rozdíly. Např. velikost měrného povrchu oxidu železitého, připraveného ze šfavelanu při teplotě 700 °C, je 1,78 m²/g, měrný povrch oxidu připraveného při teplotě 900 °C z Mohrovy soli činí 1,59 m²/g. Podle teplot efektů na křivkách ETA je však hodnocení reaktivity uvedených oxidů opačné. Dalším příkladem rozdílného hodnocení vzorků je katalytická aktivita a velikost měrného povrchu oxidu železitého připraveného ze zásaditého uhličitánu a síranu žíháním do 700 °C. Katalytická aktivita je daleko vyšší u oxidu „karbonátového“, i když jeho měrný povrch je relativně menší ve srovnání se vzorkem oxidu „síranového“. Oxid připravený ze síranu železnatého je hodnocený jako reaktivnější i pomocí ETA.

Zkušenost ukazuje, že výsledek hodnocení reaktivity materiálu je nutno vždy uvádět ve vztahu k použité metodě. Emanční termická analýza má některé

výhody ve srovnání s dosud používanými metodami. Poskytuje obraz o reaktivitě oxidu přímo ve vztahu k dané látce, která tvoří jednu z komponent reakční směsi, a to v dynamických podmínkách reakce v zadaném teplotním režimu a požadované plyné atmosféře. Naproti tomu adsorpční metody pro stanovení měrného povrchu charakterizují tento povrch při teplotě kapalného dusíku, který nemusí odpovídat aktivitě a stavu povrchu při teplotě reakce tvorby feritu. Sledování katalytické aktivity vzorků je založeno na reakci, která se svým charakterem zcela liší od reakce tvorby feritu, a proto takto zjištěný parametr nemusí korelovat se skutečnou reaktivitou materiálu během tvorby feritu při vysoké teplotě.

Z dalšího výkladu vyplývá, že křivky ETA umožňují rozlišit i jednotlivé stupně tvorby feritu. Rozdíly v reaktivitě způsobené chemickou historií oxidu železitého se projeví daleko výrazněji tehdy, jestliže vzorky nejsou dlouhodobě temperovány při zadaných teplotách. Na obr. 3 jsou porovnány křivky ETA reakčních směsí



Obr. 3. Srovnání křivek ETA vzorků směsí ZnO—Fe₂O₃ měřených během ohřevu na vzduchu rychlostí 10 °C/min. Komponenty Fe₂O₃ se lišily přípravou: pro křivky 1, 1' je teplota žhání oxidu (přípraveného jako v obr. 2) 700 °C, pro křivky 2, 2' je teplota žhání oxidu 900 °C, pro křivky 3, 3' je teplota žhání 1100 °C. Plnými čarami jsou označeny vzorky obsahující Fe₂O₃ dlouhodobě temperované při zadaných teplotách, čárkované jsou označeny křivky obsahující vzorky Fe₂O₃ bez dlouhodobé temperace.

ZnO—Fe₂O₃, obsahující oxid železitý připravený rozkladem uhlíčitánu do teplot 700, 900 a 1 100 °C s následující dvouhodinovou výdrží a bez ní. Ze srovnání křivek 1 a 1' je patrné, že temperace vzorku po dobu 10 hodin při teplotě 650 °C a dále po dobu 2 hodin při teplotě 700 °C podstatně snižuje reakční schopnost oxidu ve srovnání se vzorkem připraveným bez této výdrže. Teploty zlomů na křivkách ETA se liší o 130 °C, dlouhodobou temperací se hodnota měrného povrchu snížila z 53,1 m²/g na 5,1 m²/g. Při teplotách 900 °C a vyšších se rozdíl v reaktivitě oxidu projeví méně: při teplotě 900 °C se teploty zlomů na křivce ETA liší o 15 °C, při teplotě 1 100 °C je teplota zlomů stejná. Toto chování vysvětlují hodnoty měrného povrchu vzorků po ohřevu do teploty 900 °C: bez výdrže $S = 1,8 \text{ m}^2/\text{g}$; s výdrží $S = 0,9 \text{ m}^2/\text{g}$, 1 100 °C: bez výdrže $S = 1,1 \text{ m}^2/\text{g}$; s výdrží $S = 0,6 \text{ m}^2/\text{g}$.

Na křivkách 2' a 3' se však objeví efekty indikující zvýšenou reaktivitu směsi v oblasti teplot 250—600 °C. Toto zvýšení reaktivity je zřejmě vyvoláno rychlým ochlazením vzorku a vznikem mikrotrhlin a jiných nerovnovážných defektů povrchu. Stupeň defektnosti povrchu je tím vyšší, čím vyšší je teplota, z níž byly vzorky prudce ochlazeny. Zmíněné defekty jsou příčinou zvýšené reaktivity oxidu železitého.

Srovnávání reaktivit komerčních vzorků Fe₂O₃ vůči referenčnímu vzorku ZnO

Navržený způsob hodnocení reaktivity oxidu železitého byl použit pro komerční vzorky Fe₂O₃, dodané společností Sojuzreaktiv (SSSR) a označené jako „pro ferity“ „P. P. G.“ a „ČDA“. V tab. II jsou uvedeny hodnoty teplot zlomů křivek ETA a měrného povrchu těchto komerčních vzorků. Jak vyplývá z této tabulky, výsledky posouzení reaktivity z teploty zlomů na křivkách ETA a hodnot měrného povrchu si vzájemně neodpovídají. Zatímco vzorek označený „pro ferity“ má měr-

Tabulka II

Srovnání reaktivit komerčních vzorků Fe₂O₃ vůči referenčnímu vzorku ZnO

Označení vzorku Fe ₂ O ₃	Měrný povrch (m ² g ⁻¹)	Teplota efektu na křivce ETA (°C)
„pro ferity“	3,8	720
„P. P. G.“	14,8	880
„Č. D. A.“	7,8	920

ný povrch $S = 3,8 \text{ m}^2/\text{g}$, je teplota zlomu na křivce ETA relativně nejnižší ($T_{\text{max}} = 720 \text{ °C}$). Zdá se, že reaktivitu těchto komerčních vzorků ovlivňuje nejen chemická a tepelná historie, ale i přítomnost příměsí.

Srovnání reaktivit reakčních směsí ZnO—Fe₂O₃, obsahujících ZnO s různou tepelnou historií

Při tepelném zpracování oxidu železitého na vzduchu v oblasti teplot 700 až 1 100 °C byl pozorován pokles reaktivity vzorků s růstem teploty jejich zpracování. Tento efekt se vysvětluje snižováním koncentrace defektů struktury, které působí jako aktivní centra při reakci Fe₂O₃ a ZnO. Avšak pro jiné látky zvýšení teploty ohřevu na vzduchu nemusí vést ke snížení reaktivity. Zvýšená teplota zpracování látky může naopak vést ke vzrůstu koncentrace defektů struktury,

např. následkem nestechiometrie. To je případ oxidu zinečnatého. Je známo [15, 16], že oxid zinečnatý při ohřevu na vzduchu od teplot 750 °C se částečně rozkládá, přičemž se uvolňuje kyslík a v krystalické mřížce zůstává volný Zn. Nestechiometrie ZnO při zvýšených teplotách je doprovázena tvorbou intersticiálních poruch iontového typu.

Pro vzorky ZnO, jejichž reaktivita byla sledována, bylo chemickou analýzou [9] zjištěno, že ZnO žíhaný po dobu 2 hodin při 800 °C obsahuje $2,6 \cdot 10^{-3} \%$ volného zinku, vzorek ZnO žíhaný po dobu 4 hodin při teplotě 800 °C obsahuje $3,4 \cdot 10^{-3} \%$ ZnO a vzorek žíhaný po dobu 1 hodiny při teplotě 1200 °C obsahuje $4,2 \cdot 10^{-3} \%$ volného zinku. Současně bylo zjištěno, že žíhání vzorků do vyšších teplot vede k poklesu jejich měrného povrchu; vzorek žíhaný 2 hodiny při teplotě 800 °C měl měrný povrch $S = 0,9 \text{ m}^2/\text{g}$, vzorek žíhaný 1 hodinu při teplotě 1200 °C měl $S = 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$.

Navržený způsob hodnocení reaktivity směsi ZnO—Fe₂O₃ byl použit pro vzorky ZnO předběžně žíhané do teplot 800—1200 °C. Jako komponenty Fe₂O₃ byly použity vzorky oxidu připraveného rozkladem síranu a šfavelanu železnatého. Z tabulky III plyne, že zvýšením teploty předběžného žíhání ZnO se jeho reaktivita zásadně zvyšuje (na rozdíl od Fe₂O₃). Zvláště je to patrné u směsi s málo reaktivním Fe₂O₃ (připraveným rozkladem šfavelanu a předběžně žíhaným do 1100 °C), zatím co ve směsi s reaktivním Fe₂O₃ se tato závislost zastírá, popř. zcela obrací.

Tabulka III

Teploty efektů na křivkách ETA směsí Fe₂O₃—ZnO s různou chemickou a termickou historií

	Teplota zpracování ZnO (ex-hydroxid) °C		Výchozí sůl železa a teplota zpracování Fe ₂ O ₃ (°C)	
	800	1200		
Teploty efektů na křivkách ETA °C	710	730	700	síran železnatý
	850	860	900	. 7 H ₂ O
	960	860	1100	
	860	750	700	šfavelan železnatý
	900	850	900	. 2 H ₂ O
	950	850	1100	

ZÁVĚR

Emanační termická analýza poskytuje názorný obraz o změnách povrchu, morfologie a struktury směsi výchozích oxidů pro přípravu feritu během ohřevu. Z efektů na teplotní závislosti emanační schopnosti sledovaných reakčních směsí během ohřevu konstantní rychlostí je možno provést ocenění reaktivity reakčních směsí. Byl navržen způsob hodnocení reaktivity jednotlivých komponent směsi ZnO + Fe₂O₃, přičemž komponenta ZnO je radioaktivně značkována v celém objemu pomocí radioizotopů ²²⁸Th a ²²⁴Ra.

Výsledky posouzení reaktivity směsí ZnO—Fe₂O₃ na základě použití emanační termické analýzy jsou porovnány s výsledky běžných metod, založených na měření velikosti měrného povrchu a katalytické aktivity. Výhodou navrženého způsobu oproti dosud používaným metodám je vysoká citlivost ETA ke změnám kon-

centrace неровновáзньных дефектů структуры а к примесím výразně овлívňujícíм реактивити материálu. Způsob umožňuje hodnotit реактивити výчозích окидů про výroбу феритů бѣhem интеракце в конкретнй реакцнй смесн в волителнѣм плынным мѣдиу. Experimentálnй podmínкы je možно přiblížít technologickým podmínkám, užíváným про výroбу фериту.

На прикладу hodnocení реактивити vzorku окиду železitého s různou chemickou а termickou historií, окиду zinečnatého s různou termickou historií а komerčních vzorků Fe_2O_3 je ukázána většнй objektivnost použití metody ETA při posuzování реактивити těchto окидů в конкретнй реакцнй в певнѣ фазн, vedoucí ке vzniku фериту. Metodu lze doporučit к hodnocení реактивити výчозích materiálů použiváných про výroбу феритů různého složení.

Literatura

- [1] Balek V.: Silikáty 13, 39 (1969).
- [2] Balek V.: Thermochim. Acta 22, 1 (1978).
- [3] Balek V.: Silikáty 28, 147 (1984).
- [4] Balek V.: Silikáty, 27, 257 (1983).
- [5] Balek V.: J. Mat. Sci. 4, 912 (1969).
- [6] Emmerich W. D., Balek V.: High-Temp.-High Pressures 5, 67, (1973).
- [7] Wise K. W., Lee E. H.: Anal. chem. 34, 301 (1962).
- [8] Emmett P. H.: Proc. 1st Congress on Catalysis, Philadelphia 1956 (Ed. A. Farkas), Adv. Catalysis 9, 465 (1957).
- [9] Přibíl R.: Česk. Farm. 2, 75 (1953).
- [10] Hüttig G. F.: Z. Elektrochem. 45, 527 (1935).
- [11] Fricke R., Dürr W.: Z. Elektrochem. 45, 254 (1939).
- [12] Beretka J., Ridge M. J.: Nature (London) 216, 473 (1967).
- [13] Ichiba S.: Oyobi Funmatsuyakiu 9, 169 (1962).
- [14] Hedvall J. A.: Solid State Chemistry. Elsevier, Amsterdam (1969).
- [15] Secco E. A.: Can. J. Chem. 38, 596 (1960).
- [16] Brever L., Mastick D. F.: J. Chem Phys. 19, 834 (1951).

ОЦЕНКА ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕРРИТОВ С ПОМОЩЬЮ ЭМАНАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА. I. РЕАКТИВНОСТЬ ОКСИДОВ Fe_2O_3 И ZnO

Владимир Балек

Институт ядерных исследований, 250 68 Ржеж

В работе приводятся результаты использования эманационно-термического анализа (ЭТА) для исследования реакции между ZnO и Fe_2O_3 . Один из компонентов (ZnO) был радиоактивно мечен с помощью радионуклидов ^{228}Th и ^{224}Ra . Измеряли скорость выделения радона ^{220}Rn , возникающего в результате распада материнских радиоизотопов, введенных в пробу. Температурная зависимость скорости выделения радона из реакционной смеси $ZnO + Fe_2O_3$ (в молярном отношении 1 : 1) во время нагрева постоянной скоростью 10 °C/мин. на воздухе приводится на рис. 1 (кривая 3) вместе с результатами ДТА (кривая 2) и дилатометрии (кривая 1).

Кривая ЭТА показывает начальный этап взаимодействия порошкообразных компонентов Fe_2O_3 и ZnO в области температур 250—400 °C, этап реакции в объеме в области 650 по 800 °C и этап упорядочения образовавшейся структуры продукта реакции во время нагрева постоянной скоростью, в области 800—900 °C.

Предлагается новый способ оценки реактивности компонентов реакционной смеси непосредственно в конкретных условиях образования феррита. Для оценки используется температура эффектов на кривой ЭТА, которые отражают реакции на поверхности и в объеме реакционной смеси. В качестве основного параметра, служащего

для оценки реактивности смеси предлагается температура излома на кривой ЭТА, отвечающая началу упорядочения структуры реакционного продукта.

С помощью ЭТА характеризованы различия в реактивности оксидов ZnO и Fe_2O_3 , вызванные предварительным нагревом до температур 800 и 1 200 °C (в случае ZnO), и 700, 900 и 1 100 °C (в случае Fe_2O_3) а также химической предысторией проб Fe_2O_3 . Было установлено, что с растущей температурой предварительной обработки оксида трехвалентного железа смещается температура эффекта на кривой ЭТА в сторону более высоких температур (см. рис. 2), т. е. понижается реактивность. Различия в реактивности проб ZnO , обжигаемых до температур 800 и 1 200 °C проявляются в обратном направлении в результате возникновения нестехиометрии. Результаты оценки реактивности, полученные на основании ЭТА и измерения удельной поверхности или каталитической реактивности приводятся в табл. I и II. Из их сопоставления следует, что результаты ЭТА лучше отвечают собственному поведению веществ в течение хода технологической обработки.

Рис. 1. Кривые ЭТА(3), ДТА (2) и dilatometriи (1) смеси оксидов ZnO и Fe_2O_3 (1 : 1), измеряемые во время нагрева на воздухе скоростью 10 °C/мин. Кривая 4 — результат ЭТА реакционной смеси во время повторного нагрева на воздухе после предварительного охлаждения пробы до 400 °C.

Рис. 2. Кривые ЭТА смесей $ZnO-Fe_2O_3$ (1 : 1) измеряемые во время нагрева на воздухе скоростью 10 °C/мин. В смесях применялись следующие компоненты: ZnO — полученный разложением гидроксида цинка и последующим нагревом до 800 °C в течение 2 часов. ZnO был мечен в объеме микроколичествами ^{228}Th и ^{224}Ra во время получения гидроксида цинка. Fe_2O_3 был получен разложением основного карбоната железа с последующим нагревом до 700 °C (кривая 1), 900 °C (кривая 2) и 1 100 °C (кривая 3) с термической выдержкой 2 часа.

Рис. 3. Сопоставление кривых ЭТА проб смесей $ZnO-Fe_2O_3$, измеряемых во время нагрева на воздухе скоростью 10 °C/мин. Во всех смесях применяли тот же образец ZnO (см. рис. 2); образцы Fe_2O_3 получали разложением основного карбоната и последующим нагревом до температур 700 °C (1, 1'), 900 °C (2, 2') и 1 100 °C (3, 3') с изотермической выдержкой 2 часа (кривые 1, 2, 3) или без выдержки (1', 2', 3') при указанных температурах.

EVALUATING THE STARTING MATERIALS FOR THE MANUFACTURE OF FERRITES BY MEANS OF EMANATION THERMAL ANALYSIS

I. Reactivity of Fe_2O_3 and ZnO oxides

Vladimír Balek

Nuclear Research Institute, 250 68 Řež

Application of the emanation thermal analysis (ETA) for studying the course of the reaction between ZnO and Fe_2O_3 is described. One of the components (ZnO) is labelled with ^{228}Th and ^{224}Ra radionuclides. The rate of release of radon ^{222}Rn , produced by the decay of the parent radioisotopes incorporated into the specimen, is measured. The temperature dependence of the release rate of radon from the reaction mixture $ZnO + Fe_2O_3$ (in a 1 : 1 molar ratio) during constant heating rate of 10 °C/min. in air is plotted in Fig. 1 (curve 3), together with the results of DTA (curve 2) and those of dilatometry (curve 1).

The ETA curve indicates the initial stage of the interaction between the powdered Fe_2O_3 and ZnO components in the 250 to 400 °C temperature range, the stage of reaction in volume in the 650 to 800 °C range and the stage of structural arrangement of the reaction product during the constant rate heating within the 800 to 900 °C range.

A new method has been suggested for evaluating the reactivity of the reaction mixture components directly in the actual conditions of the ferrite formation. The method is based on evaluating those ETA curve effects which reflect the reactions at the surface and throughout the volume of the reaction mixture. The temperature of the break on the ETA curve corresponding to starting structural arrangement of the reaction product has been suggested as the main parameter in the reactivity assessment.

ETA is used for characterizing the differences in the reactivity of ZnO and Fe_2O_3 oxides due to preliminary heating up to 800 and 1 200 °C (for ZnO), and up to 700, 900 and 1 100 °C (for

Fe_2O_3), and the differences due to various chemical histories of Fe_2O_3 preparation. It was found that with increasing temperature of thermal pre-treatment of ferric oxide, the temperature of the effect on the ETA curve is shifted towards higher temperatures (cf. Fig. 2), i. e. the reactivity decreases. The differences in the reactivity of ZnO samples preheated up to 800 and 1200 °C respectively show an opposite tendency resulting from the occurrence of nonstoichiometry. The results of the reactivity assessment based on ETA and on specific surface measurements, and on measurements of catalytical activity, are listed in Tables I and II. The comparison shows that the ETA results correspond better to the behaviour of the substances in the course of their technological processing.

Fig. 1. The curves of ETA (3), DTA (2) and dilatometry (1) of a 1 : 1 (mol) mixture of ZnO and Fe_2O_3 , measured in the course of heating in air at a rate of 10 °C/min. Curve 4 — the results of ETA measurement of the reaction mixture in the course of repeated heating in air following previous cooling down to 400 °C.

Fig. 2. ETA curves of ZnO— Fe_2O_3 (1 : 1 mol) mixtures measured in the course of heating in air at a rate of 10 °C/min. The mixture contained the following components: ZnO prepared by decomposition of zinc hydroxide and following heating up to 800 °C for 2 hours. (The sample labelling in volume was made by ^{228}Th and ^{224}Ra during the sample preparation.) The Fe_2O_3 was prepared by the decomposition of basic iron carbonate and subsequent heating up to 700 °C (curve 1), 900 °C (curve 2) and 1100 °C (curve 3) lasting 2 hours at the respective temperatures.

Fig. 3. A comparison of ETA curves of ZnO— Fe_2O_3 1 : 1 mixture samples measured in the course of heating in air at a rate of 10 °C/min. The Fe_2O_3 components differed in the way of their preparation: for curves 1, 1', the heating temperature of the oxide (prepared as in Fig. 2), was 700 °C, for curves 2, 2', the heating temperature was 900 °C, for curves 3, 3', the heating temperature was 1100 °C. The full lines designate the specimens containing Fe_2O_3 subjected to the long-term heating at the given temperatures, while the dashed curves indicate the specimens with Fe_2O_3 not subjected to the long-term heating.

WINNACKER—KÜCHLER: CHEMISCHE TECHNOLOGIE, BAND 3: ANORGANISCHE TECHNOLOGIE II (Chemická technologie, svazek 3: anorganická technologie II.). Vydali Heinz Harnisch, Rudolf Steiner a Karl Winnacker. 4. vydání. Nakladatelství Carl Hanser, München—Wien 1983. 677 str., 328 obr., 124 tab., cena jednotlivého výtisku 470 DM.

Druhý díl „Anorganické technologie“ je jedním ze sedmi svazků řady „Chemické technologie“, která vychází po 10 letech již ve 4. vydání. Motivem nového vydání jsou hluboké změny v chemické technologii, vyvolané společensko-politickým, ekonomickým i technickým vývojem v uplynulém období. Zásadní zásahy do chemických výroby si vynutila ropná krize, nárůst cen surovin a energií a zhoršování životního prostředí.

Druhý díl „Anorganické technologie“ je zaměřen především na materiály, které mají úzký vztah k chemii tuhých látek, a tedy i ke klasické a moderní chemii anorganických nekovových materiálů. Tak široké tematické spektrum je možno obsáhnout pouze spoluprací řady autorů; vydavatelé svazku přizvali 39 spoluautorů, vesměs z řad univerzitních profesorů a předních průmyslových odborníků.

V úvodních kapitolách se pojednává o technologii sloučenin hliníku a křemíku, na něž logicky navazují kapitoly o technologii skla (prof. W. Trier), keramiky (prof. H. W. Hennicke, prof. S. Kienow) a maltovin (dr. G. Frank, prof. D. Knöfel, dr. F. Wirsching), celkem v rozsahu 180 stran. Značná pozornost je věnována produktům na bázi uhlíku: tvarovaným výrobkům (elektrody, topné články, vyzdívkvy, výrobky pro elektrotechnický, strojírenský a chemický průmysl, moderní materiály pro jadernou energetiku, vlákna, fólie, skelný grafit, pyrografit), dále je pojednáno o výrobě sazí, aktivního uhlí a syntetických diamantů. V další kapitole je popsána výroba anorganických pigmentů a plniv. S ohledem na rozvoj mikroelektrotechniky je poprvé zařazena kapitola o výrobě materiálů pro polovodiče, v rozsahu 56 stran. Poměrně rozsáhlá kapitola (65 stran) je věnována základům technologie výroby jaderných paliv, včetně změn paliva v reaktoru, znovuzpracování vyhořelého paliva a zpracování odpadů. Knihu uzavírají kapitoly o technologii vody a o dělení a zkvalitňování technických plynů.

Předností knihy jsou rozsáhlé odkazy na literaturu, uváděné vždy za každou kapitolou. Rozsah jednotlivých kapitol je vyvážený, jsou respektovány moderní poznatky a výklad je podáván velmi srozumitelně. Pro pracovníky v oblasti anorganických nekovových materiálů přináší nové vydání Chemické technologie vhodně sestavený přehled o technologii výroby rozsáhlé řady látek.

M. Bartuška