

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СОНОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ПРОСТЫХ ОКСИДАХ

© 2005 А.Е. Баранчиков¹, В.К. Иванов¹, В.А. Кецко¹, Д.Е. Скловский²

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,

² Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет

Поступила в редакцию 06.06.05

Анодное растворение цинка в боратном буфере (рН 7,4) с добавками бензимидазола (БИ) (0,3-15 ммоль/л), бензотриазола (БТА) (0,1-5 ммоль/л) и олеата калия (ОК) (1-20 ммоль/л) исследовано при помощи поляризационных, хроновольтамперометрических, потенциостатических и гальваностатических измерений. Установлено, что при увеличении концентрации *C* добавок поляризационные кривые (ПК) анодно пассивирующегося цинка меняются на ПК пассивного металла, а в промежутке реализуются ПК с петлей катодного тока. Сформулированы условия, необходимые для такого перехода. С ростом *C* потенциал коррозии существенно увеличивается и приближается к равновесному *E* водородного электрода, а катодный контроль коррозии меняется на анодный. При активном растворении цинка добавки ведут себя как адсорбционные ингибиторы блокировочного типа на однородной поверхности и преимущественно тормозят стадию массопереноса, а также меняют соотношение между продолжительностью различных ступеней пассивации. Добавки препятствуют оксидной пассивации, а после критической *C* в пассивации доминирует хемосорбция. Остаточный хемосорбционный слой обладает эффектом последействия в чистом растворе, но не предотвращает оксидной пассивации. Проанализированы общность и различие в действии БИ, БТА и ОК.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из основных задач современного неорганического материаловедения является разработка новых методов синтеза, позволяющих в значительной степени сократить продолжительность получения конечных продуктов. В последнее время для этого широко применяют различные нетермические методы воздействия на реакционные смеси, позволяющие проводить активацию исходных веществ непосредственно в процессе осуществления синтеза. К таким методам, в частности, относятся механохимическое [1] и микроволновое [2] воздействие. Достаточно перспективным с этой точки зрения является и ультразвуковое воздействие.

Действительно, ранее авторами настоящей работы было показано, что акустическая ак-

тивация реакционных смесей при высоких температурах приводит к увеличению скорости реакций в оксидных системах, в том числе реакций ферритообразования [3, 4, 5]. Подобный эффект, по-видимому, может быть связан с тем, что за счет формирующихся под действием ультразвука сдвиговых деформаций и напряжений в структуре оксидов создается высокая концентрация дефектов, в первую очередь – дислокаций, а также точечных дефектов типа вакансий и их ассоциатов.

В связи с этим, с целью установления механизма акустической активации твердофазных реакций синтеза сложных оксидов в настоящей работе нами были изучены процессы, происходящие при высокотемпературной ультразвуковой обработке дисперсных простых оксидов (на примере Fe_2O_3 и ZrO_2).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный оксид железа (III) синтезировали термическим разложением $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (чда) на пламени горелки, после чего полученный продукт подвергали дополнительно изотермическому отжигу при температуре $800^\circ C$ в течение 3 часов.

В качестве исходного препарата для синтеза тетрагональной модификации диоксида циркония ($t-ZrO_2$) использовали $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$. Дигидрат нитрата цирконила растворяли в минимальном количестве воды, после чего полученный раствор отфильтровывали и упаривали на пламени горелки до прекращения выделения нитрозных газов. Полученный порошок подвергали изотермическому отжигу при температуре $315^\circ C$ в течение 3 часов. Однофазность полученного продукта была подтверждена методом РФА.

Высокотемпературную ультразвуковую обработку таблетированных (гидравлический лабораторный пресс Carver Model C, 120 кг/мм^2) порошков проводили на установке, описанной в [6], в течение 1 ч при температурах $400, 500, 600, 700$ и $800^\circ C$. Дополнительно образцы порошка гематита были подвергнуты высокотемпературной ультразвуковой обработке в течение 1 ч при температурах 850 и $900^\circ C$. Скорость нагрева образцов до температуры изотермической выдержки во всех случаях составляла $20^\circ/\text{мин}$. После окончания изотермической выдержки образцы закаливали на воздухе. Температурный режим поддерживали с помощью регулятора температуры КТ-0203 (погрешность $\pm 1^\circ C$). Резонансная частота волноводной системы и амплитуда колебаний торца активного волновода составляли $21,6 \pm 0,1 \text{ кГц}$ и $10,0 \pm 0,7 \text{ мкм}$, соответственно.

Контрольные образцы получали термической обработкой исходных таблетированных порошков в печи сопротивления в аналогичных условиях.

Рентгенофазовый анализ образцов, полученных в ходе высокотемпературной обработки образцов как в ультразвуковом поле, так и без него, проводили на дифрактометре ДРОН-3М (Cu_K -излучение, съемка с шагом $0,03^\circ$, экспозиция 5 сек). Полученные дифрактограммы анализировали с использованием базы данных JCPDS.

Сканирующую электронную микроскопию образцов гематита проводили на электронном микроскопе Leo Supra 50 VP (Германия).

Оценку размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) оксида железа (III) и диоксида циркония проводили, используя соотношение Селякова-Шерера

$$D_{OKP} = \frac{K \cdot \lambda_{CuKa}}{\beta_{hkl} \cdot \cos \theta_{hkl}}, \quad (1)$$

где β_{hkl} – физическое уширение дифракционного максимума (hkl). При этом $D_{OKP}(Fe_2O_3)$ рассчитывали, используя значение физического уширения дифракционного максимума (104) гематита, $D_{OKP}(t-ZrO_2) - (111) t-ZrO_2$ и $D_{OKP}(m-ZrO_2) - (\bar{1}11) m-ZrO_2$.

Содержание фаз $m-ZrO_2$ (моноклинная модификация диоксида циркония) и $t-ZrO_2$ в образцах $t-ZrO_2$, подвергнутых термической обработке как в условиях ультразвукового воздействия, так и без него, оценивали на основании данных об интегральных интенсивностях дифракционных максимумов и $m-ZrO_2$ и дифракционного максимума $t-ZrO_2$ по методике, описанной в работе [7]:

$$\omega_v(m) = \frac{1.311x}{1+0.311x}; \quad \omega_v(t) = 1 - \omega_v(m); \quad (2)$$

$$x = \frac{I_m(\bar{1}11) + I_m(111)}{I_m(\bar{1}11) + I_m(111) + I_t(111)}, \quad (3)$$

где $I_m(\bar{1}11)$, $I_m(111)$ и $I_t(111)$ – интегральные интенсивности дифракционных максимумов $(\bar{1}11)$ и $(111) m-ZrO_2$ и дифракционного максимума $(111) t-ZrO_2$ соответственно; $\omega_v(t)$ и $\omega_v(m)$ – объемные доли $m-ZrO_2$ и $t-ZrO_2$ в смеси.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1) Влияние высокотемпературной ультразвуковой обработки на реальную структуру гематита

На рис. 1 представлены зависимости физических уширений дифракционного максимума (104) Fe_2O_3 , подвергнутого изотермической выдержке как в условиях ультразвукового воздействия, так и без него, от температуры обработки. Из приведенных данных следует, что с увеличением температуры одночасовой акустической обработки гематита от 400 до $800^\circ C$ происходит

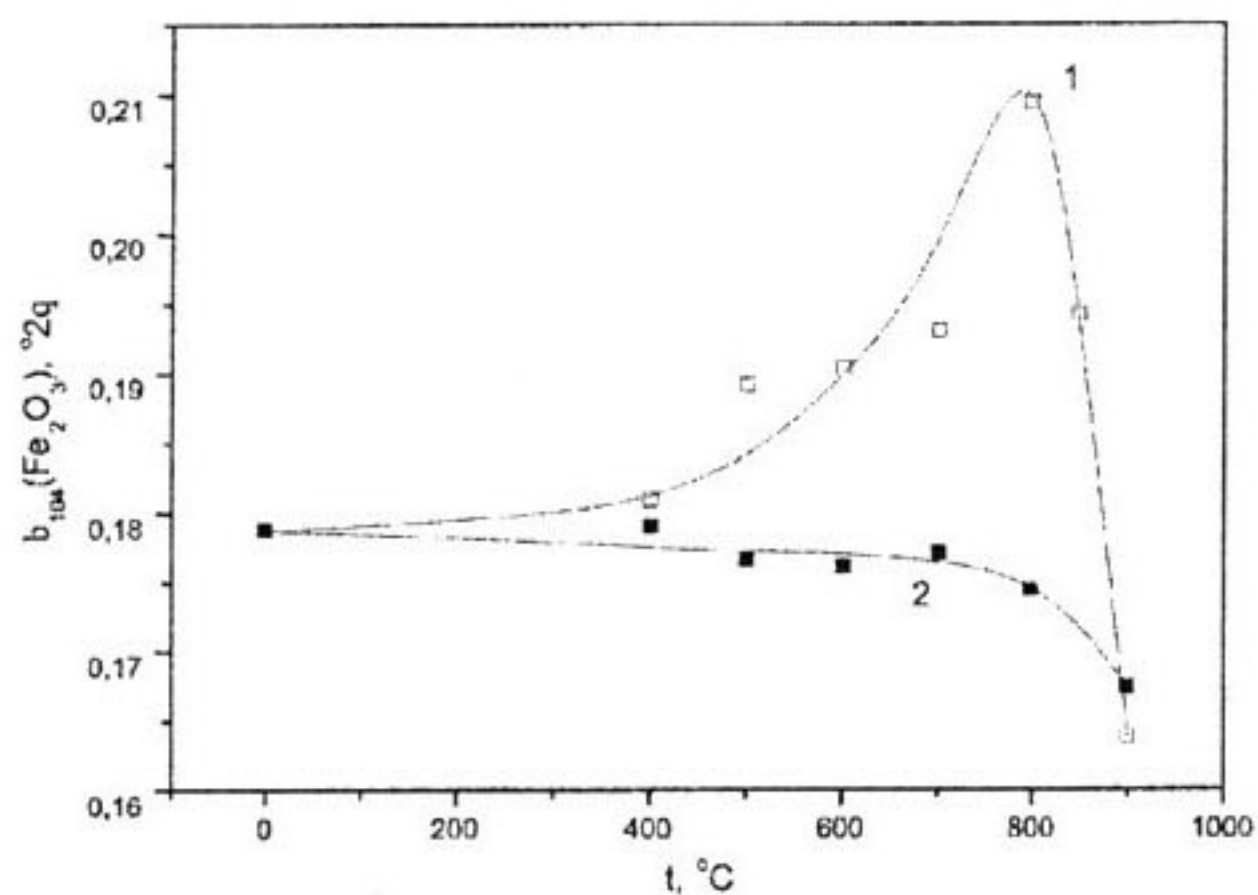


Рис. 1. Зависимости уширения дифракционно-го максимума (104) Fe_2O_3 от температуры обработки (продолжительность – 1 час) в ультразвуковом поле (1) и без него (2).

рост величины $\beta_{104}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ от 0,18 до 0,21°2 θ ; при дальнейшем увеличении температуры до 900°C значение $\beta_{104}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ снижается до 0,16. Отметим, что в ходе обычной термической обработки $\beta_{104}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ остается равной 0,18 вплоть до температуры 800°C и снижается до 0,17 при температуре 900°C. Таким образом, заметное снижение размеров ОКР гематита в ультразвуковом поле наблюдается в диапазоне 500–850°C.

Нелинейный характер изменения дефектности оксида железа(III) в условиях ультразвукового воздействия можно объяснить с использованием описанной ниже обобщенной модели.

Известно, что при ультразвуковой обработке твердофазных объектов в их структуре происходит генерация дефектов, при этом эффективность данного процесса закономерно увеличивается с ростом температуры [8, 9]. Подобное изменение реальной структуры твердого тела приводит к увеличению уширений рентгеновских максимумов за счет снижения среднего эффективного размера ОКР. С другой стороны, при достаточно высоких температурах заметную роль в формировании реальной структуры твердого тела играют процессы термического отжига дефектов. В частности, термическая подвижность дефектов в оксидах становится заметной при температуре, примерно равной 0,5 от температуры плавления (так называемой температуре Таммана), что для $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ составляет ~900°C.

Таким образом, полученная экспериментальная зависимость находится в хорошем соответствии с представлениями о том, что в ходе высокотемпературной ультразвуковой обработки в твердом теле протекают, как минимум, два конкурирующих процесса. Первым из этих процессов является термический отжиг (аннигиляция) дефектов, а вторым – генерация протяженных дефектов за счет воздействия знакопеременных деформаций при условии превышения амплитудой колебаний порогового значения ($\xi > \xi_{\text{порог}}$). В зависимости от условий ультразвуковой обработки (температура, амплитуда акустических колебаний) и индивидуальных свойств обрабатываемого вещества температурный интервал, соответствующий максимальной эффективности ультразвукового воздействия, может существенно меняться. При этом существует некоторое пороговое значение температуры (при постоянном значении амплитуды), выше которой энергии колебаний оказывается достаточной для образования протяженных дефектов. С повышением температуры значение $\xi_{\text{порог}}$ уменьшается. Следовательно, можно предположить, что существует некоторый температурный интервал, в котором процесс образования протяженных дефектов в ультразвуковом поле способен конкурировать с процессами их термического отжига. В области высоких температур скорость термического отжига становится настолько большой, что начинает практически полностью подавлять образование дислокаций (или других протяженных дефектов) в кристаллической решетке, вызванное ультразвуковыми колебаниями. Исходя из этого, можно объяснить наблюдаемое изменение дефектности $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в ультразвуковом поле во всем исследованном температурном интервале (400–900°C).

Сопоставление данных растровой электронной микроскопии образцов гематита, полученных в ходе высокотемпературной обработки как в ультразвуковом поле, так и без него, позволяет заключить, что акустическая активация практически не оказывает влияния на микроструктуру Fe_2O_3 при температурах ниже 900°C. Вместе с

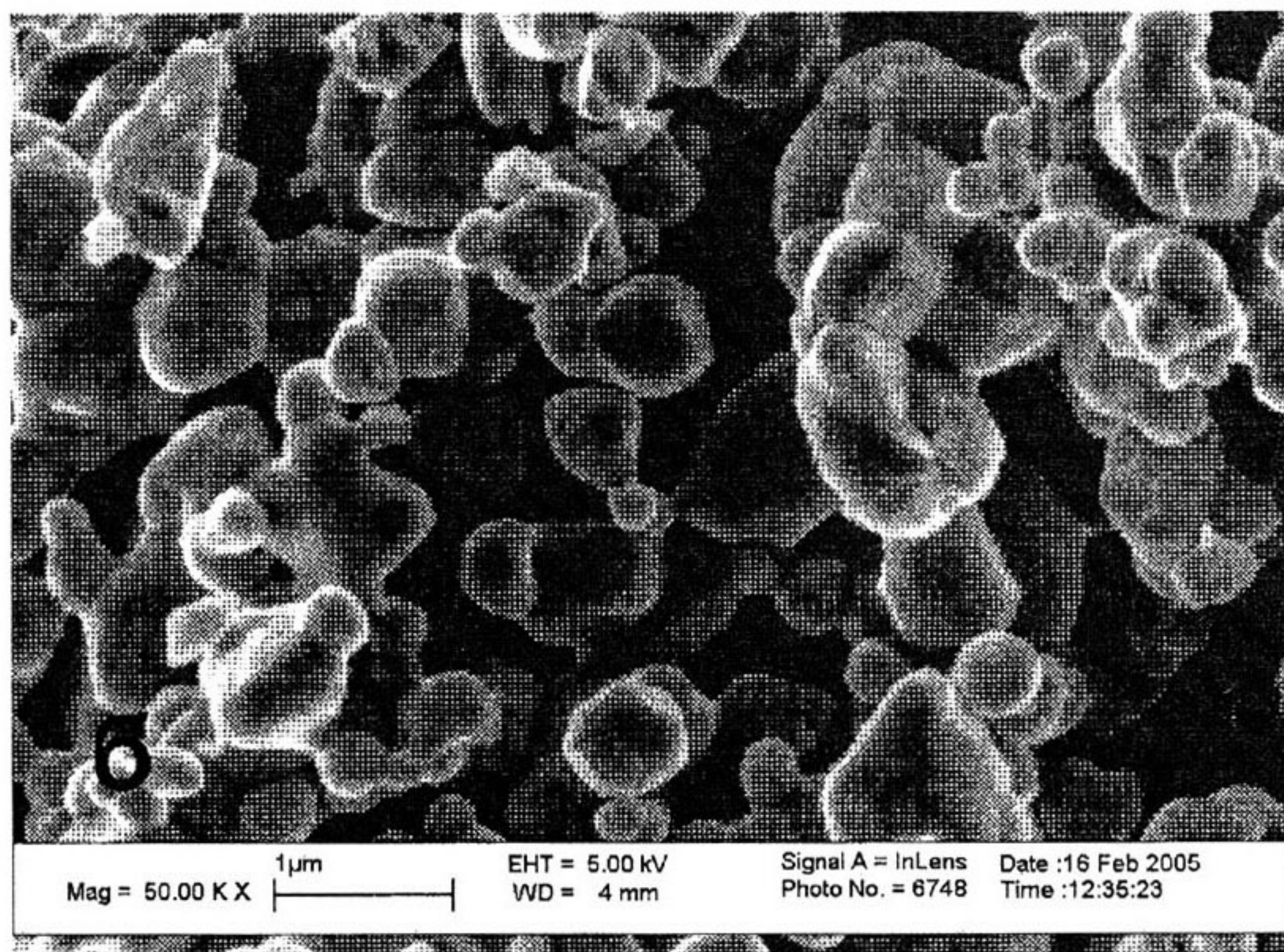
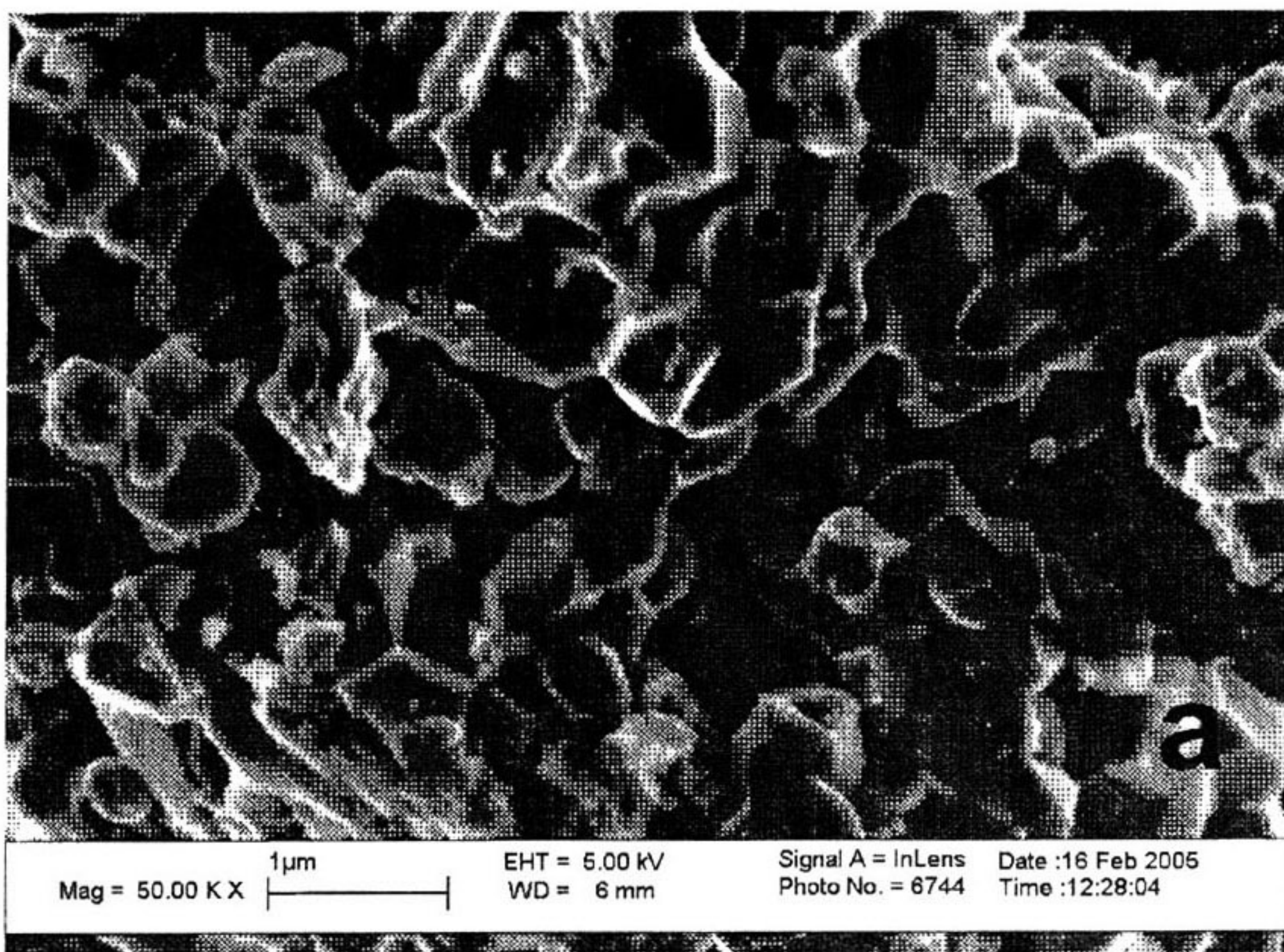


Рис.2. Микрофотографии образцов Fe₂O₃, подвергнутых термической обработке при 900°C в течение 1 ч в ультразвуковом поле (а) и без него (б).

тем, из данных, приведенных на рис. 2 можно видеть, что при 900°C образец оксида железа, подвергнутый ультразвуковой обработке характеризуется более высокой плотностью, чем аналогичный образец, подвергнутый обычному термическому отжигу. По-видимому, подобное изменение микроструктуры связано с тем, что в условиях знакопеременной нагрузки реализуются условия для создания большего числа контактов между частицами порошка, что приводит к интенсификации процессов припекания частиц.

Влияние ультразвуковой обработки на фазовые превращения и реальную структуру ZrO_2

В работе [10] было показано, что ультразвуковое воздействие оказывает существенное влияние на протекание процесса фазового перехода типа «метастабильная модификация → стабильная модификация» на примере превращения $\beta-PbO \rightarrow \alpha-PbO$. С целью установления общих закономерностей влияния высокотемпературной ультразвуковой обработки на протекание процессов фазовых переходов в оксидных системах, в настоящей работе было проведено исследование влияния акустической активации на протекание фазового перехода «тетрагональный ZrO_2 » → «моноклинный ZrO_2 » в широком температурном интервале (400 – 800°C).

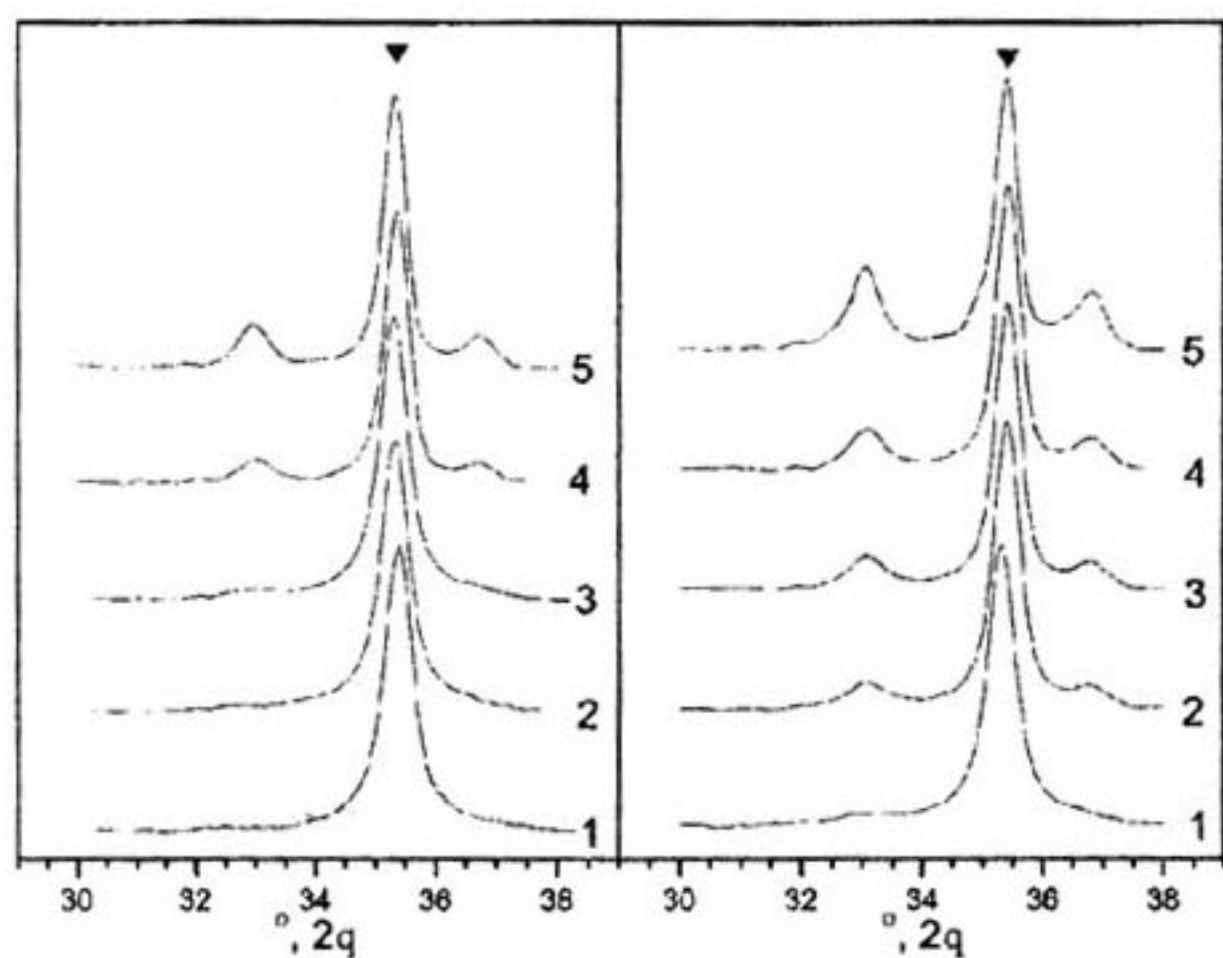


Рис. 3. Рентгенограммы образцов $t-ZrO_2$, подвергнутых термической обработке при температурах 1 – 400°C; 2 – 500°C; 3 – 600°C; 4 – 700°C; 5 – 800°C в течение 1 ч, а – без ультразвуковой активации; б – в ультразвуковом поле. \triangle – $mZrO_2$, \blacktriangledown – $t-ZrO_2$

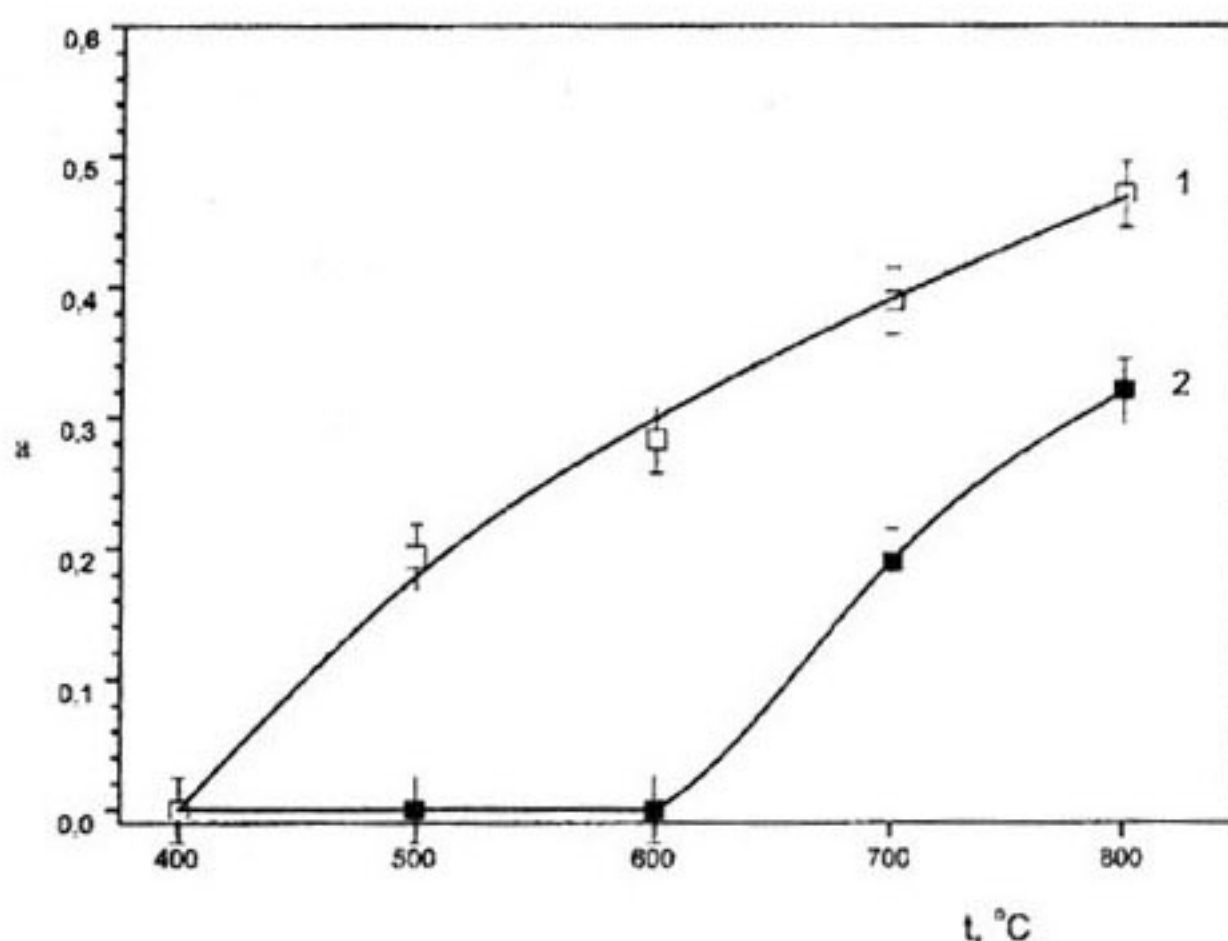


Рис. 4. Зависимость степени превращения $t-ZrO_2$ в $m-ZrO_2$ в ходе термической обработки: 1 – в условиях ультразвукового воздействия; 2 – контрольная серия.

Согласно данным РФА (рис. 3), в условиях обычной термической обработки тетрагональная модификация диоксида циркония остается стабильной вплоть до температуры 600°C. При одночасовой изотермической выдержке исходного порошка при температуре 700°C содержание моноклинной модификации составляет 19%, а при 800°C достигает 32%.

С другой стороны, в условиях высокотемпературной ультразвуковой обработки образование моноклинной модификации (18%) наблюдается в образцах уже при температуре 500°C. Повышение температуры изотермической выдержки в условиях ультразвуковой обработки приводит к закономерному увеличению степени превращения. При температуре 700°C она составляет уже 38%, а при 800°C достигает 46% (рис. 4).

Рентгенографический анализ образцов (рис. 5), полученных как в условиях высокотемпературной ультразвуковой обработки, так и при обычном термическом воздействии, показал, что акустическая активация не оказывает заметного влияния на реальную структуру исходного $t-ZrO_2$ (значения $\beta_{111}(tZrO_2)$ для образцов, полученных как в ультразвуковом поле, так и без него, практически совпадают). Напротив, величина физического уширения дифракционного максимума (111) образующейся моноклинной модификации ZrO_2 для образцов, полученных в условиях ультразвукового воздей-

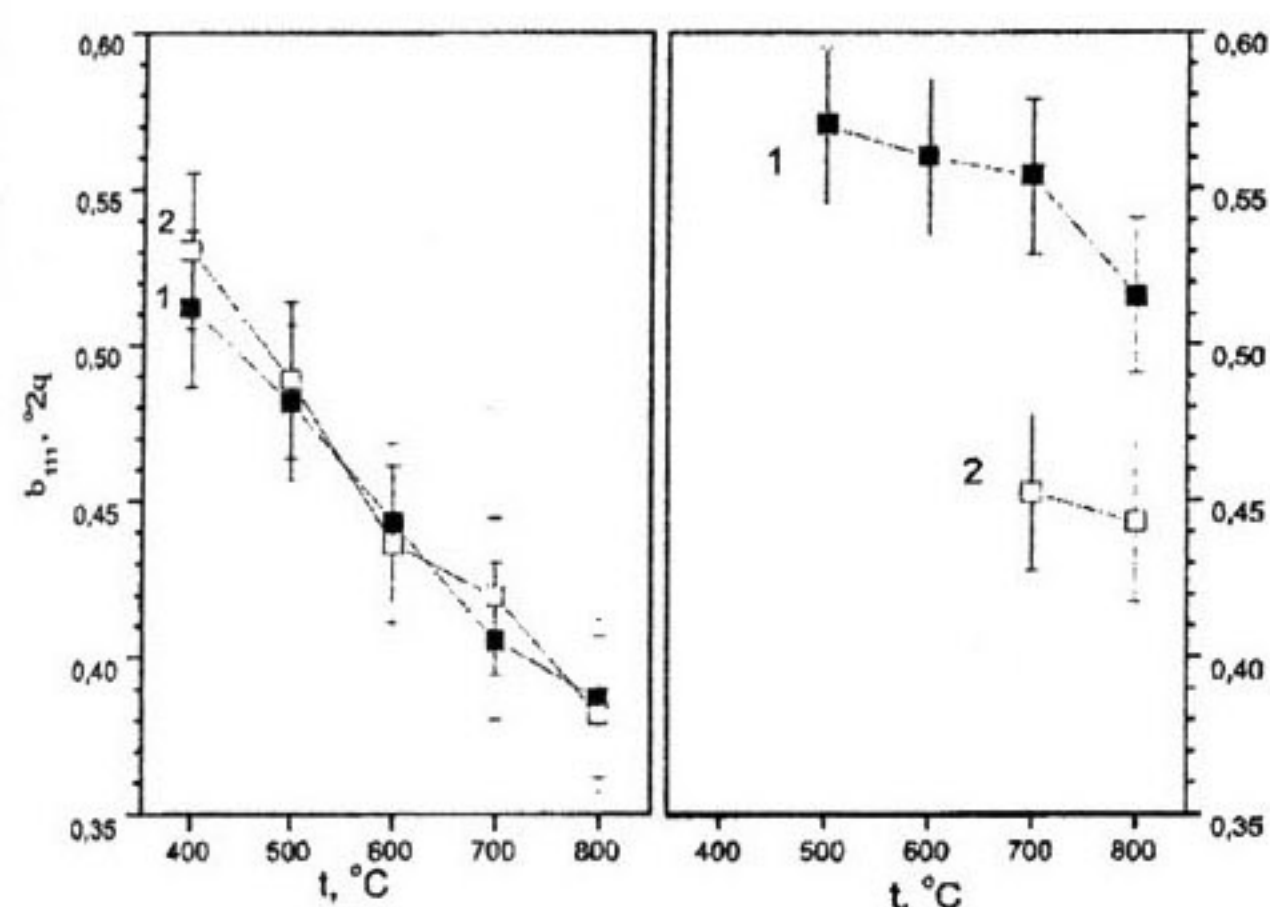


Рис. 5. Зависимости физических уширений дифракционных максимумов (111) $t\text{-ZrO}_2$ (а) и (111) $m\text{-ZrO}_2$ (б) от температуры обработки (продолжительность воздействия – 1 ч)

1 – в ультразвуковом поле;
2 – контрольная серия.

ствия, больше аналогичной величины для контрольных образцов на 15 – 20% ($\beta_{111}(m\text{ZrO}_2) = 0.45$ и 0.49 в УЗ поле и $\beta_{111}(m\text{ZrO}_2) = 0.37$ и 0.42 в контрольных образцах при температурах 700 и 800°C, соответственно). По-видимому, такое различие связано с тем, что в ультразвуковом поле формируется большее число зародышей моноклинной фазы, чем при обычной термической обработке. Это приводит к увеличению скорости фазового превращения и, следовательно, к снижению среднего размера кристаллитов образующегося $m\text{-ZrO}_2$.

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что акустическое воздействие способствует инициированию фазового перехода в исследуемой системе, а также к увеличению скорости протекания полиморфного превращения $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{ZrO}_2$ по сравнению с обычной термической обработкой. Кроме того, проведенные эксперименты показывают, что одновременное акустическое и термическое воздействие носит ярко выраженный синергетический характер, поскольку фазовый переход не происходит как в отсутствие акустической активации при температурах 400–600°C, так и в условиях ультразвуковой обработки при низких температурах.

Таким образом, в ходе данной работы было показано, что высокотемпературное

ультразвуковое воздействие оказывает заметное влияние на реальную и микроструктуру оксида железа(III), при этом нелинейный характер эволюции реальной структуры Fe_2O_3 связан с протеканием конкурирующих процессов генерации и отжига дефектов. Кроме того, показано, что высокотемпературная ультразвуковая обработка приводит к значительному увеличению скорости процесса фазового перехода «тетрагональная модификация ZrO_2 » \rightarrow «моноклинная модификация ZrO_2 ».

Работа выполнена при поддержке РФФИ (№03-03-32813) и Комплексной программы научных исследований РАН «Новые принципы создания направленного синтеза веществ с заданными свойствами».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука. Сибирское отделение. 1986. 304 с.
2. Microwave-enhanced chemistry. Fundamentals, sample preparation and applications / Ed. H.M. Kingston, S.J. Haswell. Washington: American chemical society. 1997. 772 p.
3. Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Олейников Н.Н., Третьяков Ю.Д. Особенности протекания твердофазного взаимодействия $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-LiFeO}_2$ в ультразвуковом поле // Ж. Неорган. Химии. 2003. Т. 48. № 11. С. 1828-1830.
4. Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Олейников Н.Н., Кецко В.А., Третьяков Ю.Д. Синтез феррита цинка в ультразвуковом поле // Ж. Неорган. Химии. 2004. Т. 49. № 11. С. 1776-1781.
5. Barantchikov A.Ye., Ivanov V.K., Oleynikov N.N., Tretyakov Yu.D. Kinetics and Mechanism of high temperature sonochemical synthesis of spinel-type ferrites // Mend. Comm. № 4. 2004. P. 143-144.
6. Кузнецов В.М., Баранов А.Н., Олейников Н.Н., Кистерев Э.В., Абрамов О.В., Третьяков Ю.Д. Синтез феррита магния в условиях ультразвукового воздействия // Доклады Академии Наук. 1997. Т. 352. № 3. С. 355- 357.

7. Toraya H., Yoshimura M., Somiya S. Calibration curve for quantitative analysis of the monoclinic-tetragonal ZrO_2 system by X-ray diffraction // J. Am. Ceram. Soc. 1984. V. 67. № 6. P. C119-C121.
8. Кулемин А.В. Ультразвук и диффузия в металлах. М.: Металлургия. 1978. 200 с.
9. Тяпунина Н.А., Наими Е.К., Зиненко-ва Г.М. Действие ультразвука на кристаллы с дефектами. М.: МГУ. 1999. 238 с.
10. Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Баранов А.Н., Олейников Н.Н., Третьяков Ю.Д. Влияние ультразвукового воздействия на фазовые превращения оксида свинца // Ж. Неорган. Химии. 2001. Т. 46. № 12. С. 2067-2071.