

# Термический анализ дисперсного магнетита, синтезированного в плазменно-электролитическом процессе

Катасонов П. А.<sup>†</sup>, Гарифуллин Р. А.

<sup>†</sup>comrade.hammond@gmail.com

Набережно-Челнинский институт Казанского (Приволжского) Федерального университета, просп. Мира 68/19  
423812, Набережные Челны

## Thermal characterization of magnetite obtained by means of plasmaelectrolytic syntheses

P. A. Katasonov, R. A. Garifullin

Institute of Kazan (Volga Region) Federal university in Naberezhnye Chelny, prosp. Mira 68/19  
423812, Naberezhnye Chelny

Термическому и рентгеноструктурному анализу был подвергнут порошок магнетита, полученный методом плазменно-электролитического синтеза. Частицы порошка характеризуются бимодальным распределением зерен по размеру. Термомагнитные исследования позволили определить температуру блокирования, равную 323 °С при частоте перемагничивания 1 кГц, и температуру Кюри, составившую 546 °С. Дифференциальный термический анализ показал, что образец окисляется до  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  без образования промежуточного  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при температуре более 450 °С.

**Ключевые слова** рекристаллизация, параметр Аврамы, фазовый переход.

Thermal and X-ray diffraction analysis of the magnetite powder that is obtained in the plasma-electrolytical synthesis was conducted. It has been found that the powder has bimodal grain size distribution. Through thermomagnetic study Curie transition and blocking temperature measured at 1 kHz has been determined as 546 and 323 °C respectively. Differential thermal analysis has shown that the sample begins to oxidize at 450 °C to  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  without an intermediate transition to  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

**Keywords:** recrystallization, Avrami exponent, phase transition.

### 1. Введение

Дисперсный магнетит находит широкое применение в технике в качестве магнитного носителя информации, материала для сердечников радиоаппаратуры, основы для пигментов электрокопировальных машин [1, 2]. Он характеризуется значительной удельной поверхностью и, следовательно, является перспективным материалом для изготовления сорбентов и катализаторов [3, 4]. Магнетит также используется в качестве материала для формирования активного слоя электродов, применяемых в разнообразных электрохимических процессах и ёмкостных накопителях энергии, а также системах катодной защиты [5 – 7].

Известные методики синтеза дисперсных оксидов железа можно разделить на физико-химические и химические [8]. Стандартной химической процедурой является совместное осаждение солей железа в щелочной среде. Физические методы, как правило, более сложные в исполнении, но более универсальные, привлекают внимание дешёвизной и доступностью прекурсоров, а также широкими возможностями по автоматизации и контролю технологического процесса. Например,

плазменно-электролитический процесс позволяет осуществлять одностадийный синтез порошка магнетита из железоуглеродистых сплавов [9], однако имеющиеся в литературе сведения о характеристиках получаемого материала недостаточны.

Магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – ферримагнитный материал, содержащий как ионы  $\text{Fe}^{2+}$ , так и  $\text{Fe}^{3+}$ . В окислительных условиях магнетит неустойчив и претерпевает однофазное окисление с образованием катион-дефицитного магнетита вплоть до маггемита [10]. Маггемит  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  изоструктурен магнетиту, но обладает меньшим размером ячейки и плотностью упаковки. Он также является ферримагнетиком. Маггемит неустойчив к нагреву и необратимо трансформируется в гематит в диапазоне температур 300 °С до 500 °С. Гематит  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  – антиферромагнитный оксид. Он характеризуется исключительно высокой стабильностью и поэтому часто является конечным этапом трансформации других оксидов железа.

Метод синтеза оксидов железа существенно влияет на характер температурных превращений и переходов между метастабильными состояниями, поэтому в настоящей работе был проведен термический анализ диспер-

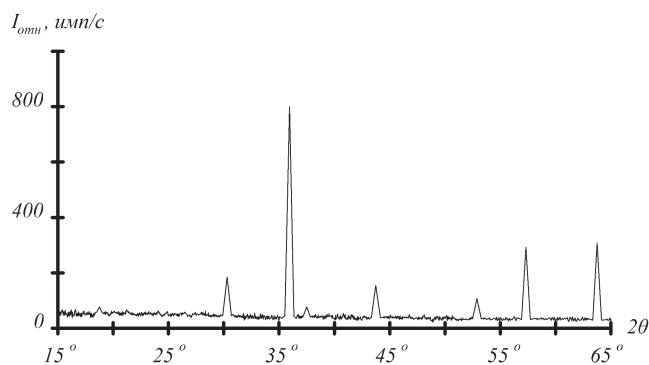


Рис. 1. Дифрактограмма образца непосредственно после синтеза и очистки.

сного магнетита, синтезируемого в плазменно-электролитическом процессе.

## 2. Методика проведения эксперимента

Дисперсный магнетит был получен в результате воздействия плазмы электрического разряда с электролитическим катодом при атмосферном давлении на цилиндрический анод диаметром 10 мм, изготовленный из стали марки А20. Катодом выступал 0.1% раствор NaCl в дистиллированной воде. Приложенное напряжение составляло 950 В, ток разряда – 1,8 А. Более подробно о процессе синтеза можно узнать из [9]. Полученный порошок очищался методом магнитной сепарации. После этого образец тщательно промывался дистиллированной водой и просушивался в сушильном шкафу при 90 °С в течение 60 мин. Для рассева порошка на фракции по крупности применялся ситовой анализатор А-20. Для дальнейшего исследования была выбрана фракция 71 – 100 мкм, составляющая 60% массы полученного продукта. Все измерения проводились на порошковых образцах.

Исследование структурных параметров и фазового состава образцов дисперсного магнетита проводилось на дифрактометре XRD-6000 в  $\text{CuK}_\alpha$  излучении в геометрии Брегга-Брентано и с фокусирующим монохроматором из пиролютинового графита на вторичном пучке. Индексирование и анализ дифрактограмм проведены с использованием стандартных методик обработки, метода полнопрофильного анализа Ритвельда, метода ана-

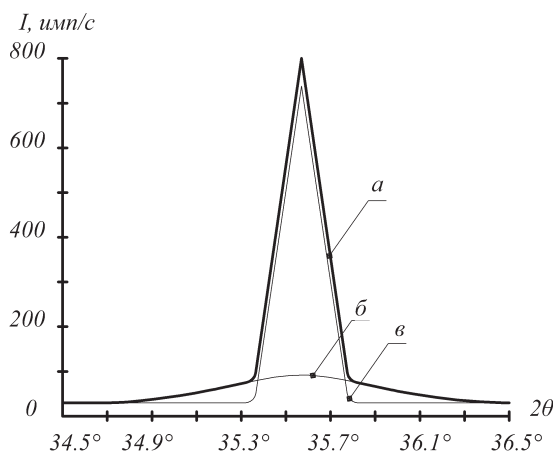


Рис. 2. Детальный анализ профиля отражения (311): а – полная интенсивность; б – профиль дифракционного максимума для частиц с ОКР 20 нм; в – то же для частиц с ОКР 110 нм.

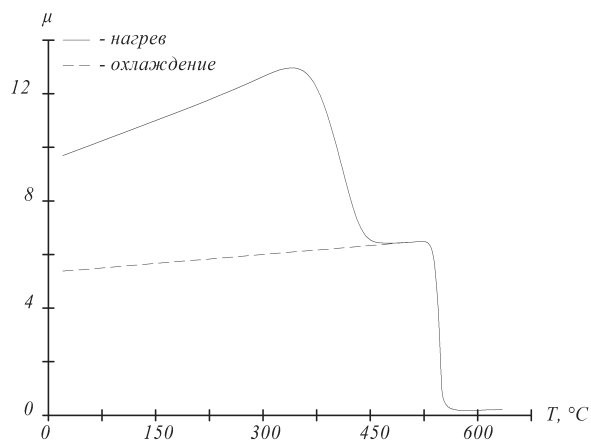


Рис. 3. Зависимость начальной магнитной проницаемости образца от температуры.

лиза одиночных пиков Уоррена-Авербаха и баз данных PDF 4+ [11]. Размер кристаллитов определялся по величине области когерентного рассеяния (ОКР).

Температурная зависимость начальной магнитной проницаемости снята с помощью автоматизированного измерительного комплекса Н-04 при частоте перемагничивания 1 кГц.

Синхронный термогравиметрический и калориметрический анализ образцов проведён на приборе Netzsch STA 409 PC Luxx в диапазоне температур 25 – 1000 °С. Нагрев производился со скоростями 5, 10 и 20 °С/мин в среде воздуха.

## 3. Результаты и обсуждение

Результат рентгенодифракционного анализа (РДА) образца непосредственно после синтеза и очистки показан на рис. 1. Анализ фазового состава, проведённый по полученной дифрактограмме, позволил установить, что 99% объёма материала составляет магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , а остальную часть материала – гематит  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Кристаллографические данные обнаруженных фаз находятся в хорошем соответствии с данными других работ [10].

Детальный анализ профиля наиболее интенсивного рефлекса при  $2\theta = 35.57^\circ$  демонстрирует, что полученную дифракционную картину можно интерпретировать как результат суперпозиции отражений от кристаллитов с ОКР 110 и 20 нм с соотношением объёмов приблизительно 4:1 (рис. 2).

Поскольку при уменьшении размера ферромагнитного кристаллита замыкание магнитных потоков внутри него становится все менее выгодным энергетически, зерна магнетита со средним размером 20 нм находятся в однодоменном состоянии [12, 13].

На рис. 3 приведена температурная зависимость начальной магнитной проницаемости. При температуре  $T_c = 546^\circ\text{C}$  на полученном графике регистрируется переход Кюри. Характер кривой нагрева свидетельствует о реализации в данном материале состояния, подобного кластерному спиновому стеклу [14].

Тепловые флуктуации могут вызвать вращение магнитных моментов ансамбля однодоменных кристаллитов, если средняя тепловая энергия равна или больше энергии магнитной анизотропии. Если время измерения значительно меньше времени релаксации, зависящего от

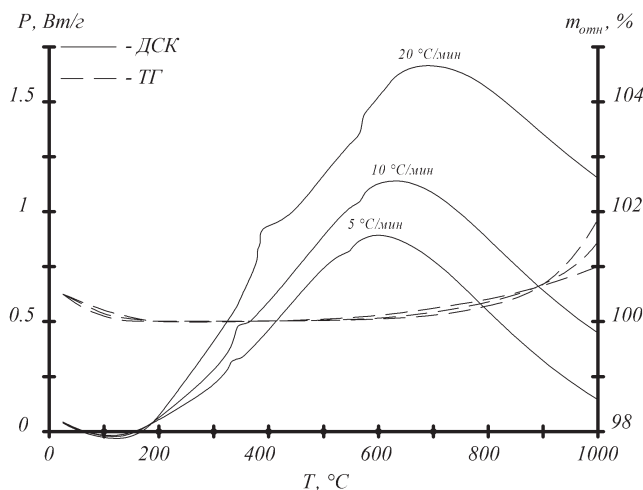


Рис. 4. Термограммы ДСК и ТГ в среде воздуха.

температуры, то материал сохраняет своё первоначальное ферромагнитное состояние. В противоположном случае тепловые флуктуации полностью разориентируют магнитные моменты, и ансамбль кристаллитов будет вести себя как суперпарамагнетик [15]. Данное явление проявляется в виде широкого диффузного максимума на кривой  $\mu(T)$  и характеризуется температурой блокирования  $T_B$ , составившей в настоящем эксперименте 323 °C [16]. На кривой охлаждения эффект блокирования не наблюдается. Данное обстоятельство свидетельствует об отсутствии однодоменных зёрен в образце после нагрева. Наиболее вероятной причиной этому является собирательная рекристаллизация обсуждаемых кристаллитов, поскольку они имеют весьма протяженные межзеренные границы и обусловленный этим большой избыток свободной энергии, что обеспечивает возможность их рекристаллизации при сравнительно низких температурах [15].

На рис. 4 представлены термограммы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ) образца в среде воздуха. Термический анализ проводился на порошках, не подвергнутых предварительному нагреву.

В диапазоне температур 75 – 125 °C наблюдается широкий эндотермический пик. Данному эффекту соответствует снижение массы образца, что связано с испарением остатков несвязанной воды. Остаточная масса была принята за базовое значение.

Экзотермический эффект при температуре 332.4 – 377.6 °C, отмечаемый на всех термограммах, соответствует процессу роста кристаллитов одной из фаз образца. Сопоставление данных РДА и зависимости  $\mu(T)$  позволяет отнести наблюдаемый термический эффект к процессу собирательной рекристаллизации однодоменных зёрен со средним размером 20 нм. Детальный анализ профиля обсуждаемого пика выявляет его комплексный характер: наряду с переходом первого рода здесь отмечается и переход второго рода. Температура перехода второго рода на 10 – 30 °C ниже, чем первого и соответствует температуре блокирования, полученной в ходе термомагнитных измерений.

В диапазоне температур 546 – 568 °C на термограммах ДСК наблюдается излом, означающий фазовый переход второго рода, и соответствующий точке Кюри.

Сильный экзотермический эффект, наблюдаемый при 600 – 675 °C, связан с рядом процессов. Определённый вклад вносят окисление магнетита, температурная зависимость теплоёмкости и коэффициента теплопроводности, а также рекристаллизация более крупных зёрен и спекание частиц порошка между собой. Это подтверждается тем, что после извлечения из печи термического анализатора, образец имел вид спечённого, но сравнительно хрупкого монолита красного цвета, практически не обладавшего ферромагнитными свойствами.

Окисление магнетита в гематит происходит, как правило, в две ступени с образованием промежуточного маггемита [17]. На протекание и температурный режим данного процесса существенно влияет размер частиц и метод их получения [18]. Окисление образца регистрируется по увеличению его массы и начинается в диапазоне температур 450 – 600 °C с тенденцией к увеличению температуры при росте скорости нагрева.

Переход  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в данном температурном режиме окисления пропускается. Разложение магнетита происходит по плоскостям прорастания  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и сопровождается изменением объёма кристаллической решётки, что приводит к росту микронапряжений в магнетите [19].

Согласно модели Джонсона – Мела – Аврами – Колмогорова (ЖМАК) процессы кристаллизации можно описать следующим уравнением [20]:

$$x(t) = 1 - e^{-(K \cdot t)^n}$$

Где  $x(t)$  – фактор конверсии или относительный объём формирующейся фазы в момент времени  $t$ ,  $K$  – константа скорости,  $n$  – параметр Аврами, зависящий от механизма роста кристаллов. Константа скорости определяется уравнением Аррениуса:

$$K = A \cdot e^{-\frac{E_a}{k_B \cdot T}}$$

$$\ln\left(\frac{\phi}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{k_B \cdot A}{E_a}\right) - \frac{E_a}{k_B \cdot T}$$

В этом уравнении  $E_a$  – энергия активации процесса рекристаллизации,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура экзотермического пика,  $A$  – частотный фактор.

Для определения энергии активации удобно пользоваться методом Киссинджера, согласно которому скорость нагрева  $\phi$  связана с температурой пика следующим уравнением [21]:

Подстановка экспериментальных данных в уравнение Киссинджера дало  $E_a = 0.94$  эВ и  $A = 1.48 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$  для пика при 332.4 – 377.6 °C.

Параметр Аврами можно представить в виде  $n = a + b \cdot p$ , где число  $a$  зависит от кинетики процесса,  $b$  – от размерности роста кристаллов,  $p$  – от механизма роста [22]. В настоящем эксперименте параметры  $a$  и  $p$  равняются 1. Фактор конверсии определяется из отношения  $x(t) = S_T / S$ , где  $S$  – полная площадь экзотермического пика, а  $S_T$  – частичная площадь, определяемая

от начальной температуры пика до температуры  $T$  в момент времени  $t$ .

В ходе расчётов для пика при 332.4 – 377.6 °C было определено значение параметра Аврами  $n = 1.8$ . Дробное значение свидетельствует о неравномерности протекания рекристаллизации в объеме исследуемого материала [23]. Поскольку дробные значения параметра Аврами не имеют строгого физического смысла в рамках термодинамического формализма JMAK, в целях интерпретации термических данных их обычно округляют до ближайшего целого числа, в данном случае до 2 [24]. Принятые ранее значение  $a$  и  $p$  позволяют заключить, что собираемая рекристаллизация, наблюдаемая при температуре 332.4 – 377.6 °C, является процессом со спорадическим ростом игольчатых кристаллитов [25].

### Заключение

Исследование структуры и фазового состава методом рентгеновской дифрактометрии позволило установить присутствие в структуре частиц магнетита, синтезированного в плазменно-электролитическом процессе, зерен со средними размерами 110 и 20 нм в соотношении 4:1. Зерна меньшего размера вызывают эффект блокирования с температурой  $T_b = 323$  °C. Однако эти зерна неустойчивы к нагреву и рекристаллизуются в диапазоне температур 332.4 – 377.6 °C. Установлено значение температуры Кюри  $T_c = 546$  °C.

Детальное изучение профиля экзотермического пика ДСК при 332.4 – 377.6 °C позволило оценить физические параметры протекающего в данном диапазоне температур процесса, а именно: установить энергию активации рекристаллизации зерен размером 20 нм, составившую 0.94 эВ, а также значение параметра Аврами  $n = 2$ , что соответствует спорадическому росту игольчатых кристаллов.

### Литература

1. S. Miyake, N. Kinomura, T. Suzuki, T. Suwa. *Journal of Materials Science*, **34**(12), 2921 (1999).
2. Everhard K., Thomas C. A., Denis M. C., Eric D. D. *Magnetic recording handbook: technology and applications*. New York, McGraw Hill Co. 101 (1998).
3. J. Gimenez, M. Martinez, J. de Pablo, M. Rovira, L. Duro. *Journal of Hazardous Materials*. **141**, 575 (2007).
4. O. D. Linnikov, I. V. Rodina, V. G. Shevchenko, A. A. Ermakov, I. V. Medvedeva, A. A. Mysik, M. A. Ujmin, N. N. Shhjugoleva, V. V. Platonov, V. V. Osipov. *Voda: himija i jekologija*. **5**, 68 (2011) (in Russian) [О. Д. Линников, И. В. Родина, В. Г. Шевченко, А. А. Ермаков, И. В. Медведева, А. А. Мысик, М. А. Уймин, Н. Н. Щёголева, В. В. Платонов, В. В. Осипов. Вода: химия и экология. **5**, 68 (2011)].
5. S. Porada, B. B. Sales, H. V. M. Hamelers, P. M. Biesheuvel. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. **3**(12), 1613 (2012).
6. A. I. Zorin, E. A. Nikitenko, Je. Sh. Hankin, S. A. Korovnikov. *Korroziya i zashhita v neftegazovoj promyshlennosti*. **12**, 10 (1972) (in Russian) [А. И. Зорин, Е. А. Никитенко, Э. Ш. Ханкин, С. А. Коровников. Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности. **12**, 10 (1972)].
7. S. C. Pang, W. H. Khoh, S. F. Chin. *Journal of Materials Science*. **45**(20), 5598 (2010).
8. N. D. Phu, D. T. Ngo, L. H. Hoang, N. H. Luong, N. H. Hai. *Journal of Physics D: Applied Physics*. **44**(34), 345 (2011).
9. Ju. I. Shakirov. *Harakteristiki plazmennoj jelektrotermicheskoj ustanovki s zhidkim katodom: Dissertacija na soiskanie stepeni kandidata tehniceskikh nauk*. Leningrad. 132 (1990) (in Russian) [Ю. И. Шакиров. Характеристики плазменной электротермической установки с жидким катодом: Диссертация на соискание степени кандидата технических наук. Ленинград (1990) 132 с].
10. R. M. Cornell, U. Schwertmann. *The Iron Oxides: Structure, properties, reactions, occurrences and uses*. Second edition. Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 683 (2003).
11. A. A. Klopotov i d. r. *Osnovy rentgenostrukturnogo analiza v materialovedenii*. TGASU. 275 (2012) . (in Russian) [А. А. Клопотов и д. р. Основы рентгеноструктурного анализа в материаловедении. ТГАСУ (2012) 275 с.].
12. E. I. Kondorskij. *Izv. AN SSSR. Ser. Fizich.* **42**(8), 1638 (1978) (in Russian) [Кондорский Е. И. Изв. АН СССР. Сер. Физич. **42**(8), 1638 (1978)].
13. E. C. Stoner, E. P. Wohlfarth, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Physical, Mathematical and Engineering Sciences*. **240**(826), 599 (1948).
14. E. P. Najden. *Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij. Fizika*. **2**, 66 (2007) (in Russian) [Е. П. Найден. Известия высших учебных заведений. Физика. **2**, 66 (2007)].
15. A. I. Gusev. *Nanomaterialy, nanostruktury, nanotehnologii*. FIZMATLIT. 416 (2005). (in Russian) [А. И. Гусев. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. ФИЗМАТЛИТ (2005) 416 с.].
16. Jr., W. F. Brown. *Physical Review*. **130**(5), 1677 (1963).
17. J. P. Sanders, P. K. Gallagher. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. **72**(3), 777 (2003).
18. E. Murad, U. Schwertmann. *Clays and clay minerals*. **41**(1), 111 (1993).
19. B. P. Pashaev. *Sbornik nauchnyh trudov Dagestanskogo universiteta*. **16** (1975) (in Russian) [Б. П. Пашаев. Сборник научных трудов Дагестанского университета. **16** (1975)].
20. Y. P. Khanna, T. J. Taylor. *Polymer Engineering & Science*. (28), 1042 (1988).
21. J. E. Shelby. *Introduction to glass science and technology*. London, The Royal Society of Chemistry. 297 (2005).
22. V. R. V. Ramanan, G. E. Fish. *Journal of Applied Physics*. **53**, 2273 (1982).
23. N. X. Sun, X. D. Liu, K. Lu. *Scripta Materialia*. **34**(8), 1201 (1996).
24. N. Wildak, R. Hartel, S. Narine. *Crystallization and Solidification properties of lipids*. Urbana, AOCS Press. 249 (2001).
25. A. Sharples. *Introduction to Polymer Crystallization*. New York, St. Martin's Press. 138 (1966).