

Соединения d-элементов переменной степени окисления, в частности, железа, ванадия, молибдена находят широкое применение в металлургии, в производстве конструкционных материалов различного целевого назначения, в химической промышленности в качестве катализаторов синтеза большого числа органических и неорганических веществ. Разнообразие и многочисленность областей применения их индивидуальных и сложных соединений предопределяют актуальность создания новых и постоянного поиска путей улучшения и исследования состава и свойств существующих материалов. Цель работы - исследование высокотемпературных фазовых превращений систем железо-ванадий и железо-молибден методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии. Экспериментальная часть

Получение сложных оксидных систем проводилось путем смешения магнетита с раствором соли ванадия (IV) - сульфата ванадия или молибдена (VI) - молибдата аммония, с последующей сушкой образца. Исследование термического поведения исходного магнетита и синтезированных систем на его основе осуществлялось методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ-ДТГ) на синхронном термоанализаторе STA 409 PC LUXX (фирма NETZSCH, Германия). Нагрев осуществлялся в интервале температур 25-1000°C в атмосфере воздуха. Скорость нагрева составляла 10°C/мин. Термопара платинородиевая, тигли корундовые со специальными перфорированными крышками. Результаты и их обсуждение

Исследование термического поведения магнетита показало, что на кривых ДСК регистрируется несколько экзотермических эффектов. Первый термический низкотемпературный эффект наблюдается в интервале температур 63-408°C с максимумом при 237°C. Этот эффект соответствует окислению Fe(II) в составе магнетита, что подтверждается регистрацией увеличения массы (1,15% масс.) в этом интервале по термогравиметрической кривой. Второй экзотермический эффект 408-662°C с максимумом эффекта при 622°C является характерным тепловым эффектом полиморфного превращения γ -Fe₂O₃ до более устойчивой формы оксида железа - α -Fe₂O₃. Широкий экзотермический эффект с началом при 675°C протянутый вплоть до 900° -1000°C свидетельствует о наличии процесса доокисления внутренней части частиц магнетита. По результатам исследования термического поведения магнетита следует отметить, что по величине интенсивности преобладает низко-температурный экзотермический эффект, интенсивность второго и третьего эффектов намного меньше. Таким образом, мы предполагаем, что преобладающая часть магнетита окисляется в интервале 60-410°C. При исследовании термического поведения железованадиевой системы, содержащей минимальное количество соединения ванадия (1% в пересчете на V₂O₅), по кривым ДСК регистрируется 4 экзотермических эффекта (рис. 1а). Первый эффект с максимумом при 198,9°C, соответствует частичному окислению основного компонента магнетита. Следующие в интервале 600-750°C друг за

другом экзо-термические эффекты разной интенсивности могут быть отнесены к полному окислению магнетита, полиморфному превращению до $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и процессам твердофазного образования. По ДТГ кривым для этой системы в интервале температур 30-350°C фиксируются три эндотермических эффекта, с максимумами 106,7°C, 261,7°C и 309,0°C, соответствующие поэтапному удалению кристаллизационной воды соли ванадия (IV). Явно выраженный эндотермический эффект в высокотемпературной области с максимумом при 650,6°C соответствует диссоциации соли ванадия (IV) до оксида ванадия (V). Последующий незначительный по интенсивности эндотермический эффект с максимумом при 715,3°C согласно литературным данным может быть отнесен к частичной диссоциации оксида ванадия(V) до оксида ванадия (IV) [1]. а б в Рис. 1 - ТГ-ДТГ-ДСК кривые железованадиевой системы. Содержание V₂O₅: а) 1%, б) 3%, в) 15% При небольшом увеличении в системе содержания ванадия (в пересчете на V₂O₅ - до 3%) характер термического поведения сохраняется и конфигурация кривых во многом совпадает (рис. 1б). На рисунке 1в представлены термические кривые для железованадиевой системы, содержащей повышенное содержание ванадия (15% в пересчете на V₂O₅). Увеличение содержания соединения ванадия в данной системе приводит к усложнению конфигурации кривых. Наложение разнонаправленных по интенсивности эффектов удаления кристаллизационной воды соединения ванадия с одной стороны, и окисления магнетита с другой, приводит к появлению на кривой ДСК в интервале температур 30-350°C трех эндотермических эффектов, сглаженности экзо-термического эффекта, характерного для чистого магнетита и уменьшению его интенсивности. Кроме того, в высокотемпературной области (600-800°C) наличие эндотермического эффекта диссоциации сульфата ванадила не позволяет идентифицировать теоретически возможные в этом же интервале температур твердофазные взаимодействия. Наличие для данной системы (в отличие от двух вышеописанных систем) в высокотемпературной области дополнительного эндотермического эффекта с максимумом при 869,3°C может быть отнесено к процессу плавления продукта твердофазного взаимодействия оксидов железа и ванадия - ванадата железа, температура плавления которого согласно литературным данным равна 870°C [1]. Для образцов железомолибденовой системы на ДСК-кривых (рис.2) регистрируется три экзотермических эффекта. Два из них - в низкотемпературной области до 400°C и в интервале температур 600-700°C можно отнести к структурно-фазовым превращениям магнетита - окисление железа (II) и полиморфное превращение γ -оксида железа (III) в α -форму. Рис. 2 - Термоаналитические ДСК кривые железомолибденовой системы. Содержание MoO₃: а) 1%; б) 2%; в) 8,5% На ТГ-кривых при температурах больше 500°C фиксируется процесс разложения соли молибдена (VI). Третий экзотермический эффект на ДСК-кривых малой интенсивности в интервале температур 700-800°C

с явно выраженным максимумом фиксируется для малых концентраций соединений молибдена. Он может быть отнесен к твердофазным процессам в системе, в частности, взаимодействию оксидов железа (III) и молибдена (VI). Для образца с увеличенным содержанием молибдена регистрируется протяженное поднятие фона. Видимо, это связано с одновременным протеканием нескольких процессов – доокисление магнетита, полиморфное превращение оксидов железа (III), разложение соли молибдена до оксида молибдена (VI) и взаимодействие оксидов. Продуктами твердофазного взаимодействия наряду со сложными оксидными системами видимо могут быть соответствующие твердые растворы о чем говорит близость ионных радиусов $r_{\text{Fe(III)}} = 0,060$ нм, $r_{\text{V(V)}} = 0,059$ нм, $r_{\text{Mo(VI)}} = 0,062$ нм [2, 3, 4].