

нов из кристаллов CuCl к кристаллам CdCl_2 , где они улавливаются, и этот процесс приводит к образованию центров окраски. Перенос фотоэлектронов должен сопровождаться диффузией ионов хлора из поверхностного слоя кристаллов галогенида кадмия в кристаллы хлорида меди. Очевидно, главную роль при этом играет граница раздела фаз со специфической структурой, формирующейся в процессе термической обработки напыленных пленок. В пользу этого мнения свидетельствует тот факт, что предварительный прогрев напыленных пленок CdCl_2 — CuCl приводит к существенному увеличению их светочувствительности и глубины предельно достигаемой окраски. В процессе хранения пленок CdCl_2 — CuCl их светочувствительность постепенно падает (за сутки хранения примерно в два раза), но они могут быть активированы вновь кратковременным прогреванием при 150 — 200°C .

ЛИТЕРАТУРА

1. Tubbs M. R.—Phys. stat. sol., 1975, v. 67, p. 11.
2. Кузьмичев А. А., Свиридов В. В.—Тез. VII Всесоюз. совещания по кинетике и механизму реакций в твердых телах.—Черноголовка, 1978, с. 286.
3. Carlsson B., Wettermark G.—J. Photochemistry, 1976, v. 5, p. 421.

Поступила в редакцию
11.06.79.

Кафедра неорганической химии

УДК 541.124.16+539.219.3

А. С. ЛЯШЕВИЧ, И. Ф. КОНОНЮК

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ФЕРРИТА И ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НА САМОДИФФУЗИЮ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ В ФЕРРИТЕ НИКЕЛЯ

Большинство выпускаемых промышленностью ферритов получают по керамической технологии, в основе которой лежат твердофазные реакции, протекающие обычно в диффузионном режиме. Скорость таких реакций контролируется скоростью переноса компонентов через слой твердых продуктов, образующихся на границе раздела исходных реагентов. Их диффузионная подвижность, а следовательно, и скорость реакции твердофазного синтеза ферритов зависит от ряда факторов. В данной работе изучено влияние минерализирующей добавки Bi_2O_3 , соотношения исходных компонентов, состава газовой среды на самодиффузию металлических компонентов в поликристаллическом феррите никеля. В качестве образцов использовались таблетки диаметром 1 см, толщиной 0,5 см, спрессованные под давлением 4 т/см^2 из феррита никеля различного состава, полученного по керамической технологии из NiO и Fe_2O_3 (оба марки ч. д. а.).

В одной серии опытов в эквимолекулярную смесь окислов вводили Bi_2O_3 (марки о. с. ч.) в количестве 1 или 4 мол%; после тщательного перемешивания и прессования таблетки спекали на воздухе вначале 3 ч при 1200°C , а затем еще 2 ч при 1400°C .

В другой серии при 1200°C в течение 4 ч был синтезирован феррит с содержанием Fe_2O_3 53 и 59 мол%, что соответствовало составам феррита никеля, равновесным во время реакции с исходными окислами [1]. Таблетированные образцы данного состава спекали при 1200°C в течение 50 ч на воздухе, в кислороде или в азоте. Самодиффузию железа и никеля исследовали методом интегрального остатка [2] с помощью радиоактивных изотопов железа-59 в виде Fe_2O_3 и металлического никеля-63. Методика эксперимента существенно не отличалась от той, которая использовалась нами в работе [3]. Коэффициенты диффузии рассчитывали по формуле:

$$D = \frac{0,1086}{t \cdot \operatorname{tg} \alpha}, \quad (1)$$

где D — коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$; t — продолжительность диффузионного отжига, с; $\operatorname{tg} \alpha$ — тангенс угла наклона прямой $\lg \left(I + \frac{1}{\mu} \frac{\Delta I}{\Delta x} \right) - x^2$ для самодиффузии Fe — 59 и $\lg I - x^2$ в случае самодиффузии Ni — 63 [3].

Кривые распределения радиоактивности изотопов по глубине образцов феррита показали, что при исследуемых температурах соблюдались начальные и граничные условия диффузии из переменного или мгновенного источника (рис. 1).

На рис. 2 показана температурная зависимость коэффициентов самодиффузии железа и никеля в феррите никеля в зависимости от состава и газовой атмосферы в интервале температур 1100—1450° С, откуда видно, что она подчиняется уравнению Аррениуса:

$$D = D_0 \exp (-E/RT), \quad (2)$$

где D_0 — предэкспоненциальный множитель, E — энергия активации, ккал/моль; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура, К.

Численные значения E и D_0 , рассчитанные с помощью метода наименьших квадратов [4], приведены в таблице. Коэффициенты самодиффузии железа, измеренные на образцах феррита никеля с добавками Bi_2O_3 в интервале температур 1100—1400° С, оказались на 2—3 порядка (см. рис. 2, кривая 8), а никеля в 2—20 (см. рис. 2, кривая 5) раз выше, чем в легированных образцах стехиометрического состава (см. рис. 2, кривые 1, 2). Энергия активации диффузии железа соответственно снизилась с 77,6 до 12,4 ккал/моль, а энергия активации диффузии никеля — с 122 до 58,8 ккал/моль (см. таблицу). Повышение концентрации легирующей добавки Bi_2O_3 от 1 до 4 мол % практически не влияло на скорость диффузии компонентов. Образцы с легирующей добавкой имели меньшую плотность, чем без Bi_2O_3 , что связано с испарением трехокси висмута при высокой температуре и образованием в местах распо-

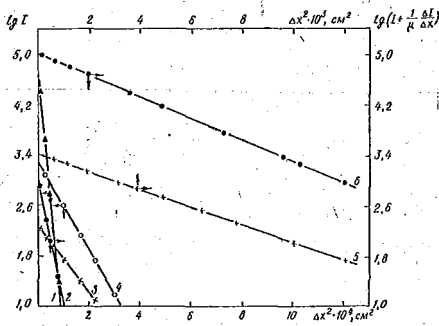


Рис. 1. Распределение радиоактивных железа и никеля в поликристаллическом феррите никеля при 1200° С. С добавкой 1—4 мол % Bi_2O_3 на воздухе; 4 — никель, отжиг 31,5 ч; 5 — железо, 2 ч. С избытком железа (53 или 59 мол % Fe_2O_3); в атмосфере азота 2 — никель, 31 ч; 1 — железо, 4,5 ч; в атмосфере воздуха или кислорода 3 — никель, 9,5 ч; 6 — железо, отжиг 14 ч

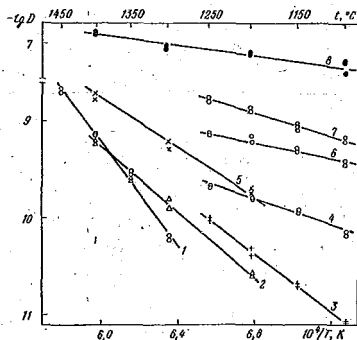


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициентов самодиффузии Fe-59 и Ni-63 в поликристаллическом феррите никеля. На воздухе: 1 — никель, 2 — железо; с добавкой 1—4 мол % Bi_2O_3 5 — никель, 8 — железо. С избытком железа (53 или 59 мол % Fe_2O_3): в атмосфере воздуха или кислорода 6 — никель, 7 — железо; в азоте 3 — никель, 4 — железо

ложения частиц Bi_2O_3 пор и пустот. Меньшая энергия активации и большая скорость диффузии железа, чем никеля в присутствии Bi_2O_3 , по-видимому, связаны с диффузией по облегченным путям типа поверхностей пор, трещин и границ зерен, по которым железо движется гораздо быстрее, чем никель [3, 5].

Диффундирующий компонент	Состав феррита никеля, Fe_2O_3 , мол %	Состав газовой среды	Температурный интервал, $^{\circ}\text{C}$	D_0 , $\text{см}^2/\text{с}$	Q , ккал/моль
Ni	50	Воздух	1300—1450	$5,5 \cdot 10^9$	$122,0 \pm 6,0$
Fe	50	—«—	1200—1400	8,2	$77,6 \pm 5,2$
Ni	Добавка 1—4 Bi_2O_3	—«—	1200—1400	$8,7 \cdot 10^{-2}$	$58,8 \pm 11,0$
Fe	То же	—«—	1100—1400	$5,1 \cdot 10^{-6}$	$12,4 \pm 1,2$
Ni	59—53	Воздух, или кислород	1100—1250	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$18,1 \pm 2,0$
Fe	59—53	То же	1100—1250	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$27,7 \pm 1,3$
Ni	59—53	Азот	1100—1250	$8,3 \cdot 10^{-1}$	$68,5 \pm 3,5$
Fe	59—53	—«—	1100—1250	$6,3 \cdot 10^{-6}$	$31,0 \pm 6,0$

Увеличение концентрации Fe_2O_3 в феррите от 53 до 59 мол%, как показали исследования диффузии при температурах 1100—1200 $^{\circ}\text{C}$, практически не влияет на скорость самодиффузии как никеля, так и железа, однако диффузионная подвижность их по сравнению со стехиометрическим ферритом никеля заметно возросла. Полученные значения коэффициентов самодиффузии металлических компонентов оказались в 10—15 раз выше, чем в стехиометрическом NiFe_2O_4 [3]. Замена воздуха на кислород при спекании и последующих диффузионных отжигах нестехиометрических образцов в указанном интервале составов по существу не влияла на скорость самодиффузии никеля и железа, а в атмосфере азота коэффициенты диффузии оказались на порядок ниже, чем на воздухе и в кислороде (см. рис. 2), и по своей величине были близки к коэффициентам самодиффузии никеля и железа в стехиометрическом феррите на воздухе (см. таблицу). При этом энергия активации самодиффузии железа в атмосфере азота увеличилась незначительно, а энергия активации самодиффузии никеля возросла более, чем в три раза по сравнению с энергией активации самодиффузии в атмосфере воздуха и кислорода в тех же материалах. Аналогичное увеличение скорости самодиффузии кобальта в нестехиометрическом феррите кобальта с избытком железа в кислороде объясняется повышением концентрации катионных вакансий с ростом парциального давления кислорода [6].

ЛИТЕРАТУРА

1. Gerovič D., Momčilović J., Kiss S. J.—J. Mater. Sci., 1969, t. 4, № 2, s. 174.
2. Грузин П. Л.—Докл. АН СССР, 1952, т. 86, № 2, с. 289.
3. Ляшев А. С., Кононюк И. Ф.—Вестн. АН БССР. Сер. хим. наук, 1977, № 3, с. 116.
4. Налимов В. В. Применение математической статистики при анализе веществ.—М., 1960.
5. Ляшев А. С., Кононюк И. Ф.—Тез. докл. VII Всесоюзного совещания по кинетике и механизму реакций в твердом теле.—Черноголовка, 1978, с. 243.
6. Müller W., Schmalzried H.—Ber. Bunsenges., Phys. Chem., 1964, v. 68, № 3, p. 270.

Поступила в редакцию
14.02.79.

НИИ ФХП