

В. Л. ВОЛКОВ,
В. Г. СЫРКИН,
И. С. ТОЛМАССКИЙ

Карбонильное железо

6
9
9
13
17
21
21
27
36
40
40
15
9
9
2



ИЗДАТЕЛЬСТВО
«МЕТАЛЛУРГИЯ»
Москва 1969

Карбонильное железо. ВОЛКОВ В. Л., СЫРКИН В. Г., ТОЛМАССКИЙ И. С. Изд-во «Металлургия», 1969, 256 с.

В книге изложены теоретические и практические сведения о технологии производства порошкового железа карбонильным методом и физико-химических свойствах этого материала. Впервые приводятся теоретические основы синтеза пентакарбонила железа и процесса получения карбонильного железа. Описано промышленное получение, термообработка и механическая обработка карбонильного железа. Особое внимание уделено описанию электромагнитных свойств этого материала и применению его в радиоэлектронике, порошковой металлургии и других отраслях техники.

Книга предназначена для инженерио-технических и научных работников, занятых производством железных порошков и карбонильных материалов на их основе. Она может служить пособием для студентов и аспирантов, специализирующихся в области порошковой металлургии, металловедения и термической обработки. Илл. 91. Табл. 36. Библ. 167 назв.

Волков Виктор Леонидович
Сыркин Виталий Григорьевич
Толмасский Иосиф Семенович

КАРБОНИЛЬНОЕ ЖЕЛЕЗО

Редактор издательства С. Л. Зингер
Технический редактор В. В. Баталова
Переплет художника А. А. Олендского

Сдано в производство 25/XI — 1968 г.
Подписано в печать 29/V — 1969 г.
Бумага типографская № 2. 84×108¹/₃₂ = 4,0 бум. л.
13,44 печ. л. (усл.) Уч.-изд. л. 12,83.
Заказ 2289 Изд. № 4676

Т-07367 Тираж 1600 экз. Цена 74 коп.

Издательство «Металлургия»
Москва, Г-34, 2-й Обыденский пер. 14

Московская типография № 21 Главполиграфпрома
Комитета по печати при Совете Министров СССР.
Москва 88, Угрешская 12.

3-10-4
196-68

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	6
Глава I. Карбонил-процесс и его применение в технике	9
1. Принципы осуществления карбонил-процесса	9
2. Исторические сведения о развитии карбонил-процесса	13
3. Применение карбонил-процесса для получения модификаций железа с заданными свойствами	17
Глава II. Карбонилы железа и их применение	21
1. Строение карбониллов железа	21
2. Физико-химические свойства и реакции карбониллов железа	27
3. Применение карбониллов железа	36
Глава III. Теоретические основы процесса синтеза пентакарбонила железа	40
1. Термодинамический анализ процесса	40
2. Кинетические данные	45
Глава IV. Промышленное получение пентакарбонила железа	49
1. Типы железосодержащего сырья	49
2. Техническая окись углерода и ее получение	52
3. Технологическая схема и основные параметры синтеза пентакарбонила железа	54
4. Аппаратура для синтеза пентакарбонила железа	57
Глава V. Теоретические основы процесса термического разложения пентакарбонила железа	60
1. Термодинамическая возможность реакций, протекающих в процессе получения порошкового карбонильного железа	60
2. Материальные соотношения в процессе термического разложения пентакарбонила железа и эмпирическая формула карбонильного железа	70
3. Кинетические данные процесса термического разложения пентакарбонила железа	75
4. Кристаллическая структура частиц порошкового карбонильного железа	81
5. Анализ физических процессов в аппарате разложения пентакарбонила железа	96
6. Факторы, регулирующие процесс термического разложения пентакарбонила железа	

Глава VI. Промышленное получение порошкового карбонильного железа	115
1. Принятый метод производства порошкового карбонильного железа	115
2. Новые модификации процесса получения порошкового карбонильного железа	124
Глава VII. Термическая обработка порошкового карбонильного железа	133
1. Анализ химических процессов при термической обработке карбонильного железа	133
2. Структурные изменения порошка карбонильного железа при термообработке	137
3. Термическая обработка карбонильного железа в восстановительной среде	140
4. Получение железа особой чистоты	141
Глава VIII. Механическая обработка порошкового карбонильного железа	149
1. Размол порошков	149
2. Смешение и просев порошков	152
3. Фракционирование порошков по размерам частиц	153
Глава IX. Техника безопасности в производстве порошкового карбонильного железа	163
Глава X. Электромагнитные свойства карбонильного железа	166
1. Намагничивание карбонильного железа под воздействием электромагнитного поля	166
2. Аналитическое выражение магнитной проницаемости и потерь магнитодиелектриков на основе карбонильного железа	174
3. Факторы, определяющие электромагнитные свойства карбонильного железа	179
4. Электромагнитные свойства карбонильного железа в зависимости от частоты и напряженности поля	185
5. Уровень электромагнитных параметров порошков карбонильного железа отечественных и иностранных марок	196
Глава XI. Методы определения электромагнитных свойств карбонильного железа	198
1. Определение электромагнитных свойств в статических условиях	198
2. Определение магнитной проницаемости и составляющих потерь в слабых переменных полях	201
3. Определение температурных коэффициентов μ_n и $\text{tg}\delta$, временной стабильности и влагостойкости	210

Глава XII. Применение карбонильного железа	211
1. Карбонильное железо в радиотехнике и проводной связи	214
2. Карбонильное железо для элементов автоматики (порошковые электромагнитные муфты)	221
3. Карбонильное железо в феррографии	225
4. Карбонильное железо в порошковой дефектоскопии	229
5. Карбонильное железо в металлургии	230
Глава XIII. Аналитический контроль в производстве порошкового карбонильного железа	238
1. Аналитический контроль при получении окиси углерода	238
2. Аналитический контроль при синтезе пентакарбонила железа	239
3. Аналитический контроль при получении порошков карбонильного железа	242
4. Аналитический контроль при термической обработке порошков карбонильного железа	246
5. Аналитический контроль воздушной среды рабочих помещений в производстве карбонильного железа	250
Литература	251

ПРЕДИСЛОВИЕ

Современный технический прогресс неразрывно связан с разработкой и применением новых материалов и, в частности, металлов, обладающих заданными свойствами. Одним из таких материалов является карбонильное железо, которое представляет собой своеобразную модификацию наиболее чистого железа, получаемую химическим методом.

Изменяя технологию производства, можно получить карбонильное железо в виде компактных блоков, применяемых при выплавке прецизионных сплавов, порошков различной дисперсности, обладающих ценными электромагнитными свойствами, разнообразных ферромагнитных пленок и, наконец, в виде металла особой чистоты (класса В-3 и выше). В связи с этим карбонильное железо находит все возрастающее применение в металлургии при получении различных сплавов, радиотехнике и проводной связи для изготовления широкого ассортимента магнитодиэлектриков, машиностроении для изготовления электромагнитных порошковых муфт различного назначения, электронике при создании элементов счетно-решающих устройств, магнитной дефектоскопии и в других отраслях техники. Карбонильное железо производится в промышленном масштабе во всех технически развитых странах, и область его применения непрерывно расширяется.

Однако в советской и зарубежной литературе встречаются лишь разрозненные, хотя и многочисленные работы, касающиеся способов получения, физико-химических свойств и применения карбонильного железа. Это положение усугубляется еще тем обстоятельством, что вопросы получения и применения карбонильного железа

лежат на стыках химии, металлургии и физики электромагнитных явлений. Поэтому публикации по этим вопросам встречаются, как правило, в периодических изданиях самого различного профиля.

В настоящей книге авторы поставили своей задачей систематически изложить весь комплекс вопросов, связанных с получением, вторичной обработкой, физико-химическими свойствами и применением карбонильного железа, включая вопросы техники безопасности производства. Поскольку одним из основных применений карбонильного железа является изготовление на его основе магнитодиэлектриков и электромагнитных муфт, в книге изложены также основы теории намагничивания ферромагнитных порошков в переменных полях и методы определения их электромагнитных свойств. При написании книги была по возможности широко использована литература, касающаяся рассматриваемого вопроса, а также работы авторов.

Гл. I, III и V написаны совместно В. Л. Волковым и В. Г. Сыркиным; гл. II, IV, VI, раздел 2 гл. VII, а также гл. VIII и IX — В. Г. Сыркиным; гл. X, XI и XII — И. С. Толмасским. Общая научная редакция книги выполнена В. Л. Волковым.

При работе над книгой авторам оказывали помощь многие научные работники, которым авторы приносят сердечную благодарность. В первую очередь это относится к Е. М. Василенок, написавшей разделы 1, 3 и 4 гл. VII и подраздел «Сепарация порошков карбонильного железа в вертикальных насадках» раздела 3 гл. VIII, и Ю. Г. Кирьянову, оказавшему помощь в расчете термодинамических характеристик, приведенных в разделе 1 гл. III. Особую благодарность авторы приносят канд. техн. наук Б. А. Бороку, канд. техн. наук В. Г. Патрунову, написавшим разделы 5 и 3 гл. XII, канд. физ.-мат. наук В. Д. Крылову, написавшему раздел 4 гл. V, а также Н. А. Голубевой и Н. Е. Полушкиной, написавшим гл. XIII. В книге были использованы ценные советы Н. М. Маслова и С. И. Киселева.

Все критические замечания и пожелания читателей будут приняты авторами с благодарностью.

Пересчетные значения для ряда единиц измерений

Единицы, принятые в книге	Единицы системы СИ
1 об/мин	$\frac{\pi}{30} = 0,10472 \text{ рад/сек}$
1 кг/см ²	98066,5 н/м ²
1 кг/мм ²	$9,80665 \cdot 10^6 \text{ н/м}^2$
1 мм вод. ст.	9,80665 н/м ²
1 мм рт. ст.	133,322 н/м ²
1 ат	98066,5 н/м ²
1 пэ	$0,1 \text{ н·сек/м}^2$
1 ккал/ч	1,163 Вт
1 ккал/(кг·град)	4186,8 Дж/(кг·град)
1 ккал/(м ³ ·град)	4186,8 Дж/(м ³ ·град)
1 ккал/кг	4186,8 Дж/кг
1 ккал/моль	4186,8 Дж/моль
1 ккал/(м ² ·ч·град)	$1,1630 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{град)}$
1 э	10^{-4} тл
1 э	$\frac{1}{4\pi} \cdot 10^3 \text{ а/м}$

1 Принципы осуществления карбонил-процесса

Быстрое развитие таких важных отраслей современной техники, как порошковая металлургия, электротехника, машиностроение, электроника, радиотехника, предполагает использование многих металлов в виде их специфических модификаций с заданными свойствами. К таким модификациям относятся, например, металлические порошки с определенными размерами и формой частиц, металлические пленки и покрытия разного назначения, металлы особой чистоты и т. п.

В технике разработаны и используются многие способы получения тех или иных модификаций металлов, причем некоторые из этих способов нашли широкое промышленное применение. Например, порошки многих металлов с определенными свойствами получают в металлургии путем восстановления их окислов водородом с последующим размолотом и просевом материала. Довольно широко распространены также электролитические способы получения металлических порошков и способы распыления жидких металлов сжатыми инертными газами [1, 2].

Металлические покрытия и пленки самого различного назначения получают в промышленности электрохимическими способами, путем катодного распыления металлов и другими методами. Наконец, для получения металлов особой чистоты наряду с электролитическими способами в последнее время начинают довольно широко применять методы рафинирования путем зонной плавки в вакууме [3].

Из всех перечисленных методов только электролитический может претендовать на некоторую универсальность, поскольку на его основе можно получать как металлические порошки и покрытия, так и металлы повы-

Особое положение среди подобных методов занимает так называемый карбонил-процесс, на основе которого многие металлы можно получать в виде компактных материалов, порошков с заданными физико-химическими свойствами, покрытий и пленок и, наконец, в виде материалов особой чистоты. Таким образом, для производства разнообразных модификаций металлов этот метод является наиболее универсальным.

$$Me_a B_6 + c CO \longrightarrow 6B + | Me_a (CO)_c \longrightarrow a Me + c CO. \quad (I-1)$$

Карбонильные соединения того или иного типа образуют большинство металлов, находящихся в периодической системе элементов Д. И. Менделеева. Однако в тех-

Очень важной особенностью карбонил-процесса является также возможность получения в нем не только чистых индивидуальных металлов, но и многих их композиций в виде разнообразных модификаций с заданными свойствами (компактных блоков, порошков, покрытий, пленок и др.). Такая возможность обуславливается свойством взаимной растворимости многих карбонилс металлов, а также свойством жидких карбонилс растворять многие легкодиссоциирующие соединения элементов (например, металлоорганические соединения). Используя это свойство, можно готовить соответствующие гомогенные смеси карбонилс металлов между собой или смеси карбонилс металлов с легкодиссоциирующими соединениями других элементов и, направляя их на термическое разложение, получать прямым путем многие композиции металлов в виде ценных модификаций с заданными свойствами (например, магнитные сплавы).

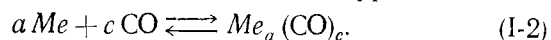
а) наибольшая универсальность при получении разнообразных модификаций металлов;

б) возможность производства модификаций металлов в особо чистом состоянии;

в) возможность прямого получения многих композиций металлов, а также композиций с присадкой легирующих элементов неметаллов.

Эти и другие преимущества карбонил-процесса обусловили за последние десятилетия довольно широкое его развитие применительно к производству некоторых металлов в металлургической и химической промышленности большинства технически развитых стран. Поскольку выбор металлов для осуществления данного процесса пока ограничивается летучестью их карбониллов, в настоящее время этот метод применяют в промышленном масштабе для производства металлургического никеля, специальных модификаций железа и отчасти кобальта, металлов шестой группы (хрома, молибдена, вольфрама) и некоторых металлов платиновой группы. Кроме того, во многих странах публикуется большое количество научно-исследовательских работ по дальнейшему использованию карбонил-процесса для получения ряда ценных металлов (в частности, тугоплавких) на основе как чисто карбонильных, так и смешанных карбонил-циклопентадиенильных соединений.

Технологически карбонил-процесс в большинстве случаев основывается на обратимой реакции взаимодействия окиси углерода с соответствующим металлом в активной форме, которую можно выразить общим уравнением



В первой фазе процесса (синтез) реакция течет слева направо с образованием карбонила металла. Во второй фазе процесса (термическое разложение) реакция течет справа налево с образованием металла в виде определенной модификации и окиси углерода.

Из приведенного уравнения видно, что процесс синтеза карбонила всегда сопровождается значительным уменьшением числа молей реагирующих веществ, а процесс его термического разложения наоборот — соответствующим увеличением числа молей этих веществ. Одновременно с этим реакция синтеза карбонила всегда является процессом экзотермическим, а реакция его термического разложения, наоборот, процессом эндотермическим. Поэтому, исходя из известных положений

химической термодинамики, можно высказать общие принципы осуществления карбонил-процесса, которые заключаются в том, что первую его фазу (синтез) целесообразно вести при высоких давлениях и относительно низких температурах, тогда как вторую его фазу (термическое разложение) целесообразно вести при низких давлениях и относительно более высоких температурах. На практике это положение всегда подтверждается. Например синтез карбониллов железа и никеля ведут под давлением 100—200 ат при температуре 180—220 °С, тогда как их термическое разложение проводят при атмосферном давлении и температуре около 300 °С [4].

Для некоторых металлов (например, шестой группы) прямой синтез их карбониллов по уравнению (I-2) затруднен и требует применения очень высоких давлений или специальных методов активации исходного сырья. В этих случаях процесс синтеза карбониллов целесообразно проводить при воздействии окиси углерода под давлением на галогениды или сульфиды металлов в присутствии соответствующего восстановителя. Так, карбонилы вольфрама и молибдена в настоящее время получают действием окиси углерода под давлением 50—60 ат на высшие хлориды этих металлов в присутствии цинковой пыли [5]. Однако общая схема карбонил-процесса (I-1) и принципы его осуществления остаются в силе и для реакций такого типа.

Производство карбонильного железа, которое подробно описывается в следующих главах, является классическим примером карбонил-процесса, нашедшего достаточно широкое промышленное осуществление. Применение различных модификаций этого материала в ряде отраслей современной техники уже обеспечило их значительный прогресс.

2 Исторические сведения о развитии карбонил-процесса

В 1889 г. в Англии Мондом [6] был открыт первый из карбониллов металлов группы железа — карбонил никеля. Проведя детальное исследование условий синтеза и термического разложения этого соединения, Монд уже в 1901 г. сумел внедрить карбонил-процесс в металлургическую промышленность Англии как новый способ полу-

чения никеля высокой чистоты. Особенность способа Монда заключается в том, что синтез и термическое разложение карбонила никеля проводятся непрерывно под давлением, близким к атмосферному, в системе последовательно соединенных аппаратов с циркуляцией окиси углерода. Исходным сырьем в процессе служит специально подготовленный медноникелевый штейн (сплав никеля с серой). Конечный продукт — карбонильный никель Монда представляет собой зернистый материал с частицами сферической формы диаметром 5—10 мм, содержащий 99,5—99,8% Ni.

Более прогрессивный вариант карбонил-процесса для получения металлургического никеля высокой чистоты был разработан в 30-х годах химическим концерном «И. Г. Фарбениндустри» в Германии. По этому способу синтез карбонила никеля проводится в замкнутой циркуляционной системе аппаратов под давлением до 200 ат. Полученный карбонил путем ректификации отделяется от примесей и далее подвергается термическому разложению при атмосферном давлении на порошковый никель и окись углерода. Исходным сырьем в этом процессе служит так называемый «передутый» медноникелевый фанштейн. Конечный продукт — порошковый карбонильный никель представляет собой дисперсный порошок с частицами размером до 20 мкм, содержащий 99,9% Ni и выше.

В Советском Союзе в системе цветной металлургии также эксплуатируется крупное производство карбонильного никеля, основанное на применении карбонил-процесса, в котором синтез карбонила осуществляется под высоким давлением.

В 1891 г. Бертело во Франции [7], а также Мондом, Квинком и Лангером [8, 9] в Англии был впервые получен пентакарбонил железа. Кроме того, пентакарбонил железа был описан также другими авторами [10—12].

В 1916 г. на заводе химического концерна «И. Г. Фарбениндустри» этот карбонил был обнаружен в длительно лежащем стальном баллоне, в котором находилась смесь окиси углерода и водорода под давлением. Оказалось, что водород, восстановив окислы железа, которые всегда покрывают поверхность стали, активизировал внутреннюю поверхность и железо вступило во взаимодействие с окисью углерода. Этому способствовало достаточно высокое дав-

ление и нагрев баллона под действием солнечных лучей [13]. Последний случай натолкнул исследователей на мысль о проведении синтеза пентакарбонила железа под давлением.

В 1923 г. С. Мюллер в Германии открыл высокие антидетонационные свойства пентакарбонила железа для моторных топлив¹, что в значительной степени стимулировало работы по его синтезу. В результате этих работ с 1926 г. в продаже появилось новое моторное горючее — маталин с присадкой пентакарбонила железа. Сырьем для синтеза карбонила железа вначале служили окисные железные руды (магнетит, сидерит и др.), восстановленные водородом. После восстановления эти руды обрабатывались окисью углерода под давлением 50—200 ат при температуре 100—200 °С. В дальнейшем в качестве сырья для синтеза карбонила стали использовать губчатое железо.

С 1925 г., параллельно с работами по синтезу карбонила железа, Шлехт начал заниматься процессом термического разложения карбонила для получения высокодисперсного порошка железа. Работы Шлехта показали, что термическое разложение паров пентакарбонила целесообразно проводить в вертикальных цилиндрических аппаратах большого объема при температуре 260—280 °С с добавкой к парам карбонила газообразного аммиака.

При последующей термической обработке порошков при 350 °С водородом Шлехт достигал значительного снижения содержащихся в них примесей углерода и кислорода. При дополнительной газовой сепарации порошка выделялась однородная фракция его, применявшаяся в технике слабых токов для изготовления магнитодиэлектрических сердечников².

Детальное изучение электромагнитных свойств порошкового карбонильного железа началось в 1925 г. фирмой «Сименс» в Германии, которая применила этот материал для изготовления сердечников катушек индуктивности аппаратуры проводной связи. Было установлено, что такой порошок обладает весьма низкими потерями на гистерезис, вихревые токи и магнитную вязкость,

¹ Патенты (герм.) № 455525, 1924; № 489864, 1925.

² Патенты (герм.), № 533952, 1927; № 490415, 1927; № 498977, 1928; № 532534, 1929; № 547024, 1930; № 562179, 1931; № 618108, 1932; № 563124, 1930; № 547023, 1929; № 546353, 1929.

что делало применение его для указанной цели особенно перспективным. После указанных работ вся Западная Европа стала применять карбонильное железо для этих же целей.

В связи с этим с 1927 г. в Германии на заводе в г. Оппау было пущено в эксплуатацию крупное производство порошкового карбонильного железа, сырьем для которого вначале использовалось шведское губчатое железо, а затем (с 1933 г.) железный штейн (сплав железа с пиритом).

В сороковых годах США и Англия на основе патентов фирмы «И. Г. Фарбениндустри» также организовали у себя промышленное производство порошкового карбонильного железа, и с тех пор оно широко используется во всех технических развитых странах. Основными фирмами по производству карбонильного железа в настоящее время являются: «Джи-Эй-Си» в США, «Монд никкель компани» и «Ай-Си-Ай» в Англии и Канаде, «Бадише анилин унд сода фабрик АГ» в ФРГ, завод «Лейне-верке» им. В. Ульбрихта в ГДР, завод «Дуссикарне» в ЧССР и др.

В Советском Союзе синтез пентакарбонила железа был осуществлен в 1930—1933 гг. П. В. Усачевым, В. Г. Телегиным и В. Л. Волковым на опытной установке в Государственном институте высоких давлений.

В 1935—1940 гг. В. Г. Телегиным, а позднее В. И. Евсеевым проводились также работы по получению порошков карбонильного железа разложением пентакарбонила. В 1941 г. на одном из заводов химической промышленности было организовано небольшое производство порошков карбонильного железа, которое работало в 1946 г., выпуская порошки для промышленности средств связи.

С 1948 г. все работы по технологии синтеза пентакарбонила железа, получению порошков карбонильного железа и созданию магнитодиэлектриков на их основе проводились в специальной лаборатории, созданной в Москве. В 1950—1952 гг. на основе работ этой лаборатории в системе химической промышленности было создано крупное производство порошкового карбонильного железа, которое в 1954 г. дополнилось специализированным производством порошкового карбонильного никеля.

Порошковое карбонильное железо, выпускаемое в СССР, нашло признание за рубежом и в настоящее время экспортируется во многие страны.

С 1955 г. в лаборатории карбонильных материалов был проведен большой комплекс работ по дальнейшему развитию карбонил-процесса и сопутствующих ему работ применительно к порошковому железу и никелю, а также полиметаллическим порошкам. При этом, в частности, разработаны принципиально новый способ термического разложения карбониллов металлов и их смесей с подачей в аппарат разложения жидких распыленных карбониллов, способы резкого повышения выхода высокдисперсных карбонильных порошков, новые способы газового фракционирования карбонильных порошков, способы повышения электромагнитных характеристик магнитодиэлектриков из карбонильных порошков и др. [14—27]. В результате этих работ качество порошков карбонильного железа, выпускаемых отечественной промышленностью, непрерывно повышалось и в настоящее время не уступает мировым стандартам или превосходит их (см. гл. X).

3 Применение карбонил-процесса для получения модификаций железа с заданными свойствами

Как отмечалось выше, на основе карбонил-процесса можно получать разнообразные модификации наиболее чистого железа, обладающие ценными свойствами для обычной и порошковой металлургии, машиностроения, радиотехники и техники проводной связи.

Чистое компактное железо для различных металлургических целей можно получить путем термического разложения пентакарбонила железа на расплавленном металле. Для этой цели армко-железо загружают в ванну электрической дуговой печи и плавят с помощью двух угольных электродов: один электрод опущен непосредственно в ванну, другой расположен под дном ванны. Печь оборудована леткой, через которую расплавленный металл спускается в тигель. Пары пентакарбонила железа в токе азота, поступая в нижнюю часть ванны через специальное сопло и соприкасаясь с расплавленным железом, термически разлагаются на металл и окись углерода¹. Недостатками этого метода являются периодическая забивка сопла, значительный унос паров карбонила и большая продолжительность процесса.

¹ Патент (норвежск.) № 20902, 1909.

Более простым методом получения компактного железа является разложение пентакарбонила на внутренней поверхности камеры, нагретой до температуры его термической диссоциации. Железо выделяется на стенках камеры в виде крупных настылей, имеющих многочисленные раковины. Плотность такого железа составляет 7000 кг/м^3 . Недостатком описанного метода¹ является трудность опорожнения печи, а также необходимость переплавки полученного металла.

Получение порошкового карбонильного железа путем термического разложения пентакарбонила осуществляется в промышленном масштабе наиболее широко. Этот процесс проводится в свободном объеме вертикальных цилиндрических аппаратов разложения, в которых можно получить порошки карбонильного железа нескольких типов с размером частиц от 1 до 20 мкм , различающиеся по своему химическому составу. Эти же аппараты можно использовать для получения так называемой «железной ваты», представляющей собой волокнистый материал из нитей железа, обладающий очень малой плотностью (10 кг/м^3). Эта своеобразная модификация карбонильного железа образуется при повышении температуры в аппарате разложения примерно до 350°C . Нити железной ваты состоят из шариков железа размером 0,1—0,5 мкм , спекшихся между собой под действием сил спонтанного магнетизма. Подробности о структуре этого материала приведены в гл. V.

Специфические условия проведения процесса термического разложения пентакарбонила железа в аппарате указанного типа не позволяют получать порошки железа со средним размером частиц более 10 мкм . Между тем, некоторые отрасли современной техники (в частности, порошковая металлургия и машиностроение) крайне нуждаются в карбонильных порошках с размерами частиц 50—100 мкм . Такие порошки необходимы, например, для изготовления весьма перспективных металлокерамических фильтров; они являются также незаменимой ферромагнитной основой для заполнения электромагнитных порошковых муфт, находящихся все возрастающее применение в различных устройствах автоматики.

¹ Патент (герм.) № 563124, 1930.

Получение крупнодисперсных порошков карбонильного железа может быть практически осуществлено двумя путями. Первый из них — проведение процесса термического разложения пентакарбонила в аппаратах, имеющих высоту, в два-три раза большую, чем обычно. В этом случае время пребывания частиц порошка в аппарате, а следовательно, и их размеры существенно увеличиваются [2].

Другим путем является укрупнение порошков карбонильного железа, полученных обычным методом, во вращающихся печах, впервые предложенных Мондом и в дальнейшем усовершенствованных Шлехтом. В этом процессе частицы карбонильного железа увеличиваются в размере от 2—8 до 10—100 мкм в зависимости от продолжительности операций. Максимальный размер частиц, полученных данным методом, равен 0,5—1,2 мм . При этом все частицы сохраняют явно выраженное луковичное строение и обладают высокой твердостью.

В последние годы предпринимаются попытки получать карбонильным методом покрытия — контакты из металлического железа для микроминиатюрных радиосхем, а также тонкие ферромагнитные железо-никелевые пленки для изготовления соприкосновений, конденсаторов и индуктивностей микрорадиоэлектронных схем для элементов памяти счетно-решающих устройств [24, 28]. Такие покрытия и пленки получают следующим образом (рис. 1). Составляют смесь карбониллов железа и никеля, которую направляют в реакционную камеру, где на специальном подогревателе находятся нагретые диэлектрические подложки. Температура подложек должна быть не меньше, чем нижний температурный порог разложения карбониллов, т. е. 70 — 100°C . На диэлектрическую подложку помещают матрицу с прорезями заданной формы. Посаждая в эти прорези, смесь карбониллов разлагается, образуя ферромагнитную железо-никелевую пленку, плотно сцепленную с подложкой.

Не менее важным является также применение карбонил-процесса для получения железа особой чистоты, которое все более широко используется в новой технике. Для этой цели наиболее пригодным является железо, полученное карбонильным методом, поскольку оно обладает минимальным количеством примесей сопутствующих элементов. В настоящее время удается получить железо

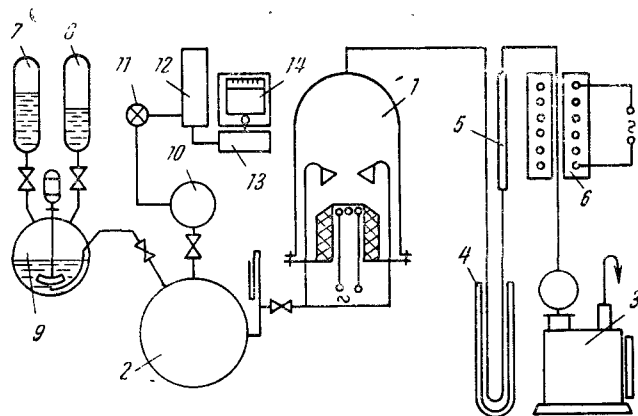


Рис. 1. Схема получения покрытий из металлического железа и никеля карбонильным методом:

1 — камера покрытия; 2 — испаритель; 3 — вакуум-насос; 4 — морозильная ловушка паров карбониллов; 5 — ротаметр; 6 — печь дожигания карбониллов; 7 — мерник Ni(CO)_4 ; 8 — мерник Fe(CO)_5 ; 9 — смеситель карбониллов; 10 — пробоотборник; 11 — дозатор; 12 — адсорбционная колонка — термостат хроматографа; 13 — блок управления хроматографа; 14 — записывающий прибор (потенциометр)

особой чистоты с суммарным содержанием примесей не более $1 \cdot 10^{-5}\%$. В частности, эталон наиболее чистого железа, хранящийся в Ленинградском институте мер и измерительных приборов, изготовлен именно из карбонильного железа. Подробно вопросы получения особо чистого железа рассматриваются в гл. VII.

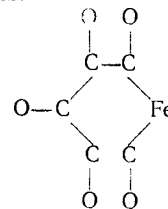
1 Строение карбониллов железа

Карбонилы железа являются химическими соединениями железа с карбонильными группами CO.

Как известно, существуют три вида молекул, образующихся в соответствии с тремя типами связи — ионной, полярной и неполярной. Однако попытка применить эти воззрения к объяснению связей в карбонилах железа ни к чему не приводит. Действительно в случае, например, пентакарбонила железа Fe(CO)_5 согласно данным воззрениям к атому железа должна быть присоединена лишь одна группа CO, а в действительности их присоединено пять.

Были попытки отдельных исследователей причислить класс карбонильных соединений к солям псевдокислот типа $\text{H}_m(\text{CO})_n$ [29, 30]. Например, Либих и Бергто считали, что карбонилы железа — это продукты взаимодействия радикала, которым они считали группу CO, с железом [4].

Монд, Хиртц, Шуберт и др. [30, 31] пытались объяснить строение пентакарбонила железа на основании привычных представлений, рассматривая его, как соль кроконовой кислоты, в которой железо формально является двухвалентным:



Однако, изучение раман-спектров [32] и инфракрасных спектров [33] этого соединения показало, что все пять

групп СО непосредственно связаны с атомом железа; поэтому циклическое строение пентакарбонила железа было отвергнуто.

В настоящее время строение карбониллов железа и других металлов объясняют с помощью координационной теории, разработанной для комплексных соединений. Пользуясь ею, в 1927 г. Вело, Баудшн, Ладекбург, а также Сиджвик установили, что атомы — акцепторы металлов переходных групп, в частности железа, способны к присоединению именно такого количества электронов, какое недостает для построения атома инертного газа, расположенного в конце данного периода таблицы Д. И. Менделеева. Электроны присоединяются у молекул — доноров окиси углерода.

Например, атом инертного газа криптона имеет 36 электронов, а атом железа 26. При взаимодействии с СО атом железа дополняет свои оболочки десятью электронами, для чего ему необходимо пять электронных пар, которые отдают пять групп СО. Так объясняется строение пентакарбонила железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

Рассмотрим подробнее механизм образования этого соединения.

В соответствии с современными представлениями, атом железа состоит из ядра, вокруг которого расположены четыре слоя электронов — *K*, *L*, *M*, *N*. Каждый слой в свою очередь подразделяется на подгруппы *s*, *p* и *d*, как это показано на рис. 2, *a*. Как известно, при реакциях металлов переходных групп, к которым относится железо, в их атомах происходит заполнение недостающих электронных слоев. При образовании $\text{Fe}(\text{CO})_5$ под воздействием окиси углерода недостроенная *3d*-подгруппа *M*-слоя пополняется двумя *s*-электронами *N*-слоя (рис. 2, *б*). Такой переход электронов в *3d*-подгруппу сопряжен с меньшей затратой энергии по сравнению с обратным переходом электронов из *M*-слоя в *N*-слой. Точно так же энергетически менее выгоден переход электронных пар от окиси углерода *3d*- и *4s*-подгруппы без предварительного перескока двух электронов *N*-слоя в *3d*-подгруппу *M*-слоя. Поэтому образование $\text{Fe}(\text{CO})_5$ происходит путем присоединения одной пары электронов к *d*-подгруппе *M*-слоя и четырех пар электронов к *s*- и *p*-подгруппам *M*-слоя, причем электронная конфигурация приобретает структуру инертного газа криптона (рис. 2, *в*).

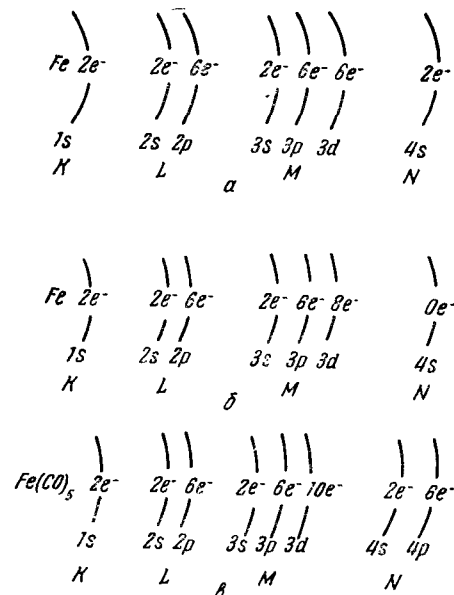


Рис. 2. Атом железа и молекула пентакарбонила железа:
a — атом железа в «невозбужденном» состоянии; *б* — «возбужденный» атом железа; *в* — молекула $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

На рис. 3 приводится схема образования пентакарбонила железа [24]. Для наглядности каждый электронный слой изображен в виде окружности без выделения в нем подгрупп. «Вакантные» места электронов для получения электронной конфигурации инертного газа — криптона обозначены пустыми кружочками. Как видно из схемы, одна группа СО в молекуле $\text{Fe}(\text{CO})_5$ имеет более слабую связь, чем четыре остальные. Это наблюдается в действительности; например, при реакциях пентакарбонила она легко вытесняется галогенидами.

Структура молекулы пентакарбонила железа была исследована электронографическим методом [34—36], а также путем снятия раман-спектров [32] и инфракрасных спектров [33]. На основании этих исследований твердо установлено, что молекулярная решетка пентакарбонила железа имеет конфигурацию тригональной бипирамиды типа *D*_{3h}. В центре бипирамиды находится атом железа, в вершинах ее находятся атомы кислорода, а между

атомами железа и кислорода расположены атомы углерода (рис. 4). При этом межатомные расстояния равны:

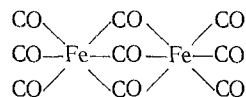
$$\text{Fe}-\text{C} = 1,84 \pm 0,30 \text{ \AA};$$

$$\text{C}-\text{O} = 1,15 \pm 0,04 \text{ \AA};$$

$$\text{Fe}-\text{O} = 2,99 \pm 0,04 \text{ \AA}.$$

Кроме одноядерного карбонила железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$, имеются также многоядерные карбонилы железа: нонакарбонил $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ и тетракарбонил $[\text{Fe}(\text{CO})_4]_3$, или $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$.

Характерной особенностью этих соединений является наличие химической связи непосредственно между атомами железа [37—39], как это видно из структурной формулы $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$:



Согласно изложенному выше механизм образования нонакарбонила железа можно схематически представить

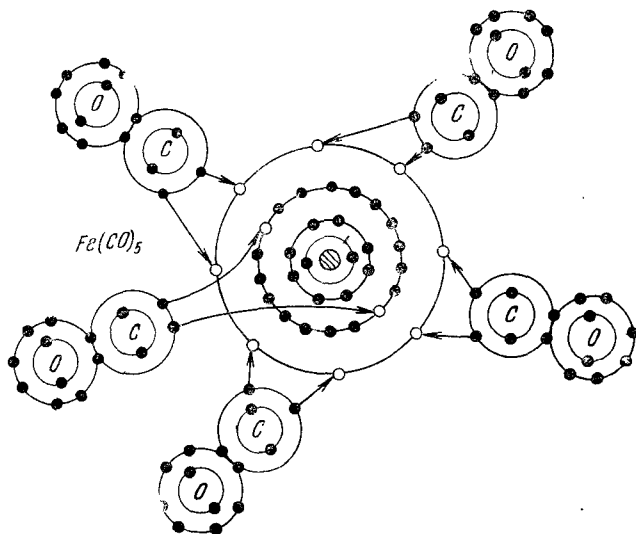


Рис. 3. Схема построения молекулы пентакарбонила железа. Атом железа получает недостающие электроны от пяти молекул CO

следующим образом (рис. 5). Вначале электроны молекул окиси углерода занимают свободные места во внешних электронных слоях атомов железа, что соответствует присоединению трех групп CO к каждому атому железа. Затем еще три группы CO присоединяются к *М*-слою каждого атома железа, образуя своеобразные «мостики» между атомами железа. При этом между атомами железа возникает ковалентная связь, поскольку оставшаяся электронная пара становится общей для обоих атомов. Последнее обстоятельство обуславливает стабильность нонакарбонила железа.

Межатомные расстояния в молекуле нонакарбонила железа определены многими авторами [4, 34, 37—39]. Их данные показывают, что молекула $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ представляет собой два октаэдра с общей плоскостью. Нонакарбонил имеет гексагональную решетку с параметрами элементарной ячейки:

$$a = 6,45 \text{ \AA};$$

$$c = 15,98 \text{ \AA};$$

$$c/a = 2,477.$$

Химическая связь двух атомов железа в молекуле нонакарбонила железа доказывается наличием в ее спектре резкой полосы частоты при 1828 см^{-1} . Кроме того, нонакарбонил железа диамагнитен, что также указывает на непосредственную химическую связь между двумя атомами металла.

Исходя из этих же представлений, строение тетракарбонила железа $[\text{Fe}(\text{CO})_4]_3$, или $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, можно представить так, как это изображено на рис. 6. Наличие «мостиковых» карбонильных групп в молекуле $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ подтверждается изучением спектров поглощения в области $1820—1860 \text{ см}^{-1}$ (в растворе) и в области 1875 см^{-1} (для монокристалла) [40—42].

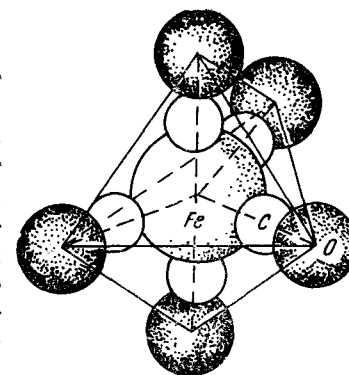


Рис. 4. Структура молекулы пентакарбонила железа

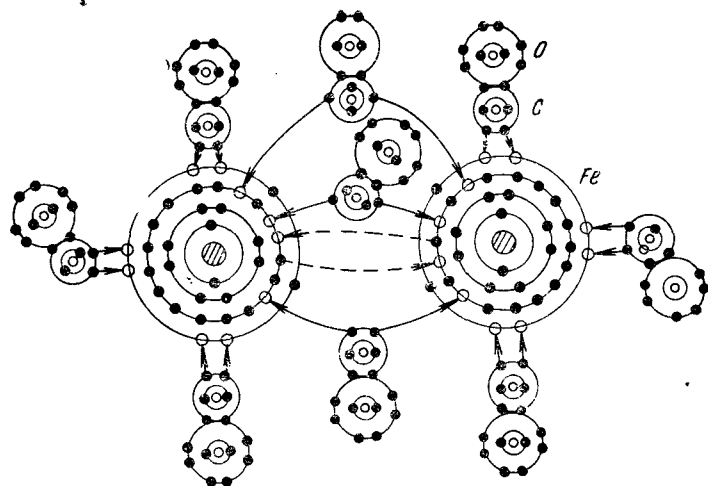


Рис. 5. Схема построения молекулы нонакарбонила железа

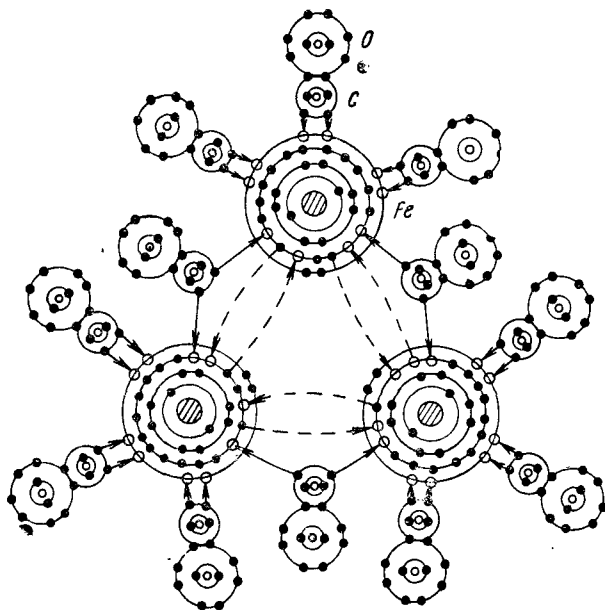


Рис. 6. Схема построения молекулы тетракарбонила железа

Данные рентгенструктурного анализа [41] показали, что атомы железа в молекуле $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ расположены в углах правильного треугольника с межатомным расстоянием Fe—Fe, равным 2,75 Å. Однако точное положение карбонильных групп до сих пор остается невыясненным из-за неупорядоченности молекул в кристалле. Поэтому некоторые исследователи предлагают другие модели строения молекулы тетракарбонила железа, которые, однако, остаются в значительной степени гипотетическими.

2 Физико-химические свойства и реакции карбониллов железа

В настоящее время достаточно подробно описаны свойства пентакарбонила железа. Свойства нонакарбонила и тетракарбонила изучены еще мало. Наиболее полно свойства карбониллов железа представлены в монографии Н. А. Белозерского [4], а также в обзоре А. Я. Кипниса и др. [15].

Пентакарбонил железа в обычных условиях представляет собой подвижную светло-коричневую жидкость со своеобразным запахом. Он хорошо растворяется в органических растворителях, диамагнитен, не обладает дипольным моментом.

Плотность жидкого пентакарбонила железа при различных условиях приводится к табл. 1 [4]. Обработка

Таблица 1

Плотность жидкого пентакарбонила железа

Температура, °C	Плотность, кг/м³	Температура, °C	Плотность, кг/м³
—20	1,530	21,1	1,456
0	1,494	22	1,460
13,4	1,474	40	1,421
15,5	1,470	60	1,382
16,5	1,468	61,5	1,382
18	1,466	80	1,351
19	1,462	102,5	1,310
20	1,453	288	0,490

Таблица 2

Поверхностное натяжение пентакарбонила железа

Температура, °C	Поверхностное натяжение, дн/см
1,0	27,78
11,6	26,47
20,5	25,14
32,1	23,86
45,4	21,81
60,4	20,06
76,4	18,07

данных этой таблицы методом наименьших квадратов приводит к интерполяционной зависимости [15]

$$D = (1,4961 \pm 0,0120) - (0,001841 \pm 0,000039)t,$$

где D — плотность жидкого $\text{Fe}(\text{CO})_5$, г/см³;
 t — температура, °С.

Молярный объем жидкого карбонила равен 128 см³/моль при температуре плавления -20°C , или 149,6 см³/моль при температуре кипения $(+102,5^\circ\text{C})$ [43]. В нормальной точке кипения $(376,3-377,7^\circ\text{K})$ молярный объем равен 150 см³/моль.

Удельный объем характеризуется зависимостью [44]

$$V = 1,974 - 0,5307 \lg (288 - t^\circ\text{C}) \text{ см}^3/\text{г}.$$

Поверхностное натяжение пентакарбонила железа в интервале температур от 1 до $76,4^\circ\text{C}$, по данным Андерсона [15], меняется в соответствии с табл. 2. Поверхностное натяжение можно также вычислить по формуле А. Я. Кипниса:

$$\gamma = (27,892 \pm 0,083) - (0,1296 \pm 0,0019)t,$$

где γ — поверхностное натяжение, дн/см.

Значение парахора при 20°C , вычисленное по формуле:

$$P = M(D-d)^{1/2} \gamma^{1/4},$$

где M — молекулярная масса карбонила;

D — плотность жидкого карбонила;

d — плотность насыщенного пара, составляет для пентакарбонила железа 298,7.

Плотность пара пентакарбонила железа по отношению к воздуху равна 6,4—6,5. Достаточно изучено также изменение относительной плотности пара пентакарбонила по методу Гофмана (табл. 3) [44]. Из данных табл. 3 следует, что температура начала заметного разложения пентакарбонила железа равна $129-130^\circ\text{C}$.

Изменение упругости пара пентакарбонила железа в зависимости от температуры определялось рядом авторов [44—46]. Во всех случаях формулы имели вид:

$$\lg p = A - BT^{-1},$$

где A и B — экспериментально полученные коэффициенты при 760 мм рт. ст.

Таблица 3

Относительная плотность пара пентакарбонила железа (по отношению к водороду)

Температура, °С	Давление мм вод. ст.	Относительная плотность пара	Разложение карбонила, %	Примечание
78	195	99,8	—	Нет заметного разложения
	195	98,4	—	
	212	100,0	—	
	288	99,8	—	
100	126	98,3	—	
	179	98,6	—	
	204	97,2	—	
	225	97,1	—	
	298	99,5	—	
130	136	95,0	0,8	
	192	95,7	0,6	
	216	96,2	0,5	
	242	94,5	0,9	
	325	95,0	0,8	
141	261	86,6	3,3	Слабое разложение
155—160	277	70,2	9,9	
	354	88,1	2,8	
179	249	40,4	35,6	Интенсивное повсеместное разложение
	331	40,1	35,6	
	406	44,2	30,2	
	574	45,6	28,8	

По данным различных авторов, приведенным в работах [4] и [15], значения A и B для пентакарбонила железа колеблются соответственно от 7,349 до 8,478 и от 1681 до 2095. Усредненная формула имеет вид:

$$\lg p = 8,156 - 1988 T^{-1} \text{ мм вод. ст.}$$

Нормальная температура кипения, согласно этой формуле, равна $103,6^\circ\text{C}$.

По данным различных авторов [4, 44, 45], температуры кипения и плавления пентакарбонила железа колеблются в пределах от 101,8 до 106,5 °С и от —19,5 до —21,0 °С при изменении давления от 734 до 764 мм рт. ст. Критическая температура при этом равна 238—289 °С (табл. 4).

Таблица 4

Температуры плавления, кипения и критическая температура пентакарбонила железа

Температура, °С			Давление, мм рт. ст.	Литературный источник
плавления	кипения	критическая		
(—19,5) — (—20)	101,8	—	736	[23]
—21	102,8	—	748	[41]
—21	102,0	—	744	[23]
—21	102,7	—	764	[23]
—21	101,1	238—255	748	[24]
—21	—	283—288	—	[23]
—21	—	289,2	—	[23]
(—19,5) — (—20)	103,1	285—288	760	[15]
—	106,5	—		
—	103,9	—		
—	104,5	—		
—	104,5	—		
—20	100,5	—		
—	103,3	—		
—	103,2	—		

Митташ еще в 1928 г. опубликовал значение вязкости жидкого пентакарбонила железа при 20,2 °С, равное 0,755 *спз* [4]. Основываясь на этой величине, А. Я. Кипнис определил по формулам Бачинского и Соудерса изменение значения вязкости жидкого и парообразного карбониллов в зависимости от температуры. Результаты его расчетов приведены в табл. 5 [15].

Константа Ван-дер-Ваальса для пентакарбонила железа равна 18,9, а постоянная Трутона составляет 20,6 [47]. Криоскопическая константа равна $7,6 \pm 0,1$.

Зависимость коэффициента объемного расширения от температуры приводится в табл. 6 [48].

Экспериментальные определения теплопроводности пентакарбонила железа отсутствуют. Значения теплопроводности жидкого и газообразного карбонила, вычис-

Таблица 5

Вязкость пентакарбонила железа

Температура, °С	Вязкость		Температура, °С	Вязкость	
	жидкого карбонила, <i>спз</i>	паров карбонила, 10 ^{—5} лз		жидкого карбонила, <i>спз</i>	паров карбонила, 10 ^{—5} лз
—10	1,20	7,5	80	0,38	10
0	1,03	—	90	0,35	—
10	0,88	—	100	0,33	10,6
20	0,75	8,1	150	—	12,1
30	0,65	—	200	—	13,5
40	0,58	8,7	250	—	15,0
50	0,52	—	300	—	16,4
60	0,46	9,3	350	—	17,7
70	0,42	—			

Таблица 6

Температурный коэффициент объемного расширения пентакарбонила железа

Температура, °С	Температурный коэффициент объемного расширения, 1/град·10 ⁴
0—21	1,21
21—40	1,28
41—60	1,42
0—60	1,38

Таблица 7

Теплопроводность пентакарбонила железа

Температура, °С	Теплопроводность Fe(CO) ₅ , 10 ⁴ кал (см. сек. град)	
	жидкого	газообразного
0	3,10	0,17
20	3,00	0,19
40	2,90	0,21
60	2,85	0,23
80	2,80	0,25
100	2,70	0,27
150	—	0,32
200	—	0,37
250	—	0,41
300	—	0,47
350	—	0,51

ленные по формулам Вебера и Бретшнайдера [15], приведены в табл. 7.

Таблица 8

Коэффициент диффузии пентакарбонила железа
в окись углерода, 10^{-4} см²/сек

Температура, °C	Давление, ат						
	1	10	50	100	150	200	250
40	680	48	—	—	—	—	—
60	750	56	1,5	1,5	1,4	1,1	0,9
80	825	64	2,8	2,1	1,9	1,4	1,1
100	920	73	7,3	3,4	2,5	2,0	1,5
120	1050	92	11,6	4,8	3,7	2,9	2,3
140	1100	99	14,3	6,6	4,6	3,4	2,6
160	1190	107	15,5	7,1	5,0	3,7	2,9
180	1290	117	18,0	8,2	5,6	4,2	3,3
200	1390	126	20,9	9,7	6,8	5,1	4,0
220	1530	143	23,8	11,1	7,6	5,6	4,4

Таблица 9

Молекулярная теплоемкость Fe(CO)₅

Температура, °C	Теплоемкость Fe(CO) ₅ , кал/град			Литературный источник
	твердого	жидкого	газообразного	
(-188) ÷ (+78)	29,17	—	—	[23]
23,0	—	56,7	42,4; 45,51	[24]
22,7	—	—	43,4	[28]
50,0	—	61,4	51,9; 54,24	[24]
23,0	—	—	—	[28]
23,0	—	57,7	—	[28]
23,0	—	56,8	—	[28]

Данные о диффузии пентакарбонила в жидкой или газовой фазе малочисленны. Диффузия карбонила в окись углерода характеризуется данными табл. 8 [15].

Молекулярную теплоемкость Fe(CO)₅ определяли Дьюар, Траутц и др. Их данные сведены в табл. 9. Теплоты образования, сгорания, плавления и испарения, полученные разными авторами, приведены в табл. 10.

Изменение свободной энергии реакции образования Fe(CO)₅ по Келли [47] можно рассчитать по формуле

$$\Delta F^\circ = 9000 - 23,83 T.$$

Однако более точной является следующая зависимость [56]:

$$\Delta F^\circ = -46200 - 4,38 \lg T - 5,06 \cdot 10^{-3} T + \\ + 2,18 \cdot 10^{-6} T^3 + 2,4 \cdot 10^5 T^{-1} - 48 \cdot 10^5 (p-1) T^{-2} + 123 T.$$

Пентакарбонил железа полностью растворяется в бензине, бензоле, тетралине, бензальдегиде, ацетоне, бромбензоле, дихлорбензоле и других растворителях. Кроме того, он частично растворим в ацетальдегиде, хлороформе и некоторых других растворителях.

Пары карбонила в смеси с воздухом могут воспламеняться при поднесении огня начиная с -15 °C. При температуре +34 °C (по другим данным, при +60 °C) и подходящих условиях они могут самовоспламеняться [49].

Таблица 10

Теплоты сгорания, образования, плавления и испарения Fe(CO)₅

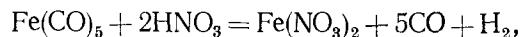
Процесс	Условия	Теплота, ккал/моль	Литературный источник
Сгорание карбонила	При постоянном объеме	372,5; 381,8; 384,5	[28, 39—41]
Образование жидкого карбонила	При постоянном объеме	53,85; 53,7; 54,42; 53,7	[24, 39—41]
То же	При постоянном давлении	57,4; 57,3	[39, 40, 42]
Образование газообразного карбонила	При постоянном давлении	43,6; 44,0	[24, 28]
Образование карбонила из элементов	—	138,0; 189,2; 190,2; 189,95	[24, 28, 39, 40, 43]
Плавление карбонила	—	3,25	[28]
Испарение карбонила	—	7,67; 7,73; 9,38; 7,73; 9,33 ÷ 9,58; 8,38 ÷ 9,93; 9,65; 9,00	[23—26; 28, 39, 40, 42, 44]

В химическом отношении пентакарбонил железа достаточно активен. Весьма характерными для него являются реакции замещения одной или нескольких групп СО как нейтральными молекулами (спирты, амины), так и самыми различными радикалами.

Так, из него легко образуются карбонилгидриды $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$, их металлические соли $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$, карбонилгалогениды $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2$, карбонилнитрозилов $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$, карбонилцианиды $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CO})(\text{CN})_5]$, карбонилоспирты $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{OH})$, циклопентадиенилкарбонилы $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$, циклопентадиенилкарбонилгидриды $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{H}$ и многие другие соединения.

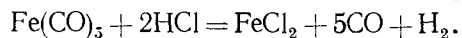
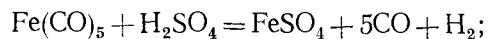
Реакции замещения с диспропорционированием и другие реакции, приводящие к образованию многочисленных карбонильных соединений, подробно описаны в литературе [4, 24, 40, 50 и др.].

Разбавленная азотная кислота активно взаимодействует с пентакарбонилем, разрушая его:

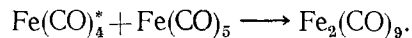
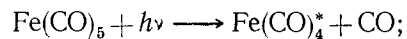


поэтому данная реакция лежит в основе одного из методов дегазации пентакарбонила железа.

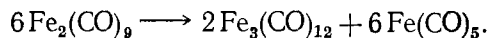
Серная и соляная кислоты реагируют с ним лишь в концентрированном виде:



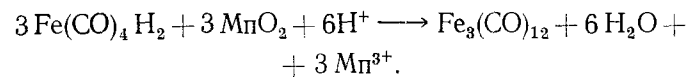
Чрезвычайно характерна реакция фотохимического разложения пентакарбонила железа под действием света, проходящая с образованием нонакарбонила железа в две стадии:



Нонакарбонил железа представляет собой кристаллы золотисто-коричневого цвета, которые легко разлагаются уже при 100 °С. Если проводить разложение в атмосфере углекислого газа, то при последующем резком охлаждении на стенках сосуда образуются зеленые кристаллы тетракарбонила железа, или додекакарбонила железа $[\text{Fe}(\text{CO})_4]_3$:

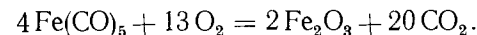


Еще проще тетракарбонил железа можно получить из карбонилгидрида:



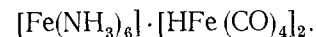
При нагревании до 140 °С тетракарбонил железа так же легко разлагается.

Пентакарбонил железа легко окисляется и хорошо горит с образованием ярко-рыжей окиси железа:

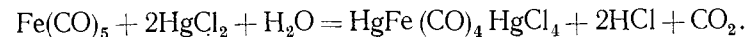


Эта реакция лежит в основе промышленного получения магнитной окиси железа для ферритов [51, 52].

С сухим аммиаком в отсутствие воздуха пентакарбонил реагирует с образованием красно-коричневого соединения состава

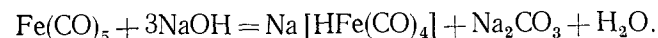


В спиртовом растворе карбонил реагирует с сулемой с образованием желтого осадка:

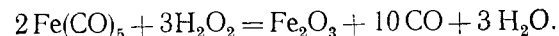


Эта реакция положена в основу одного из методов анализа карбонила.

Со щелочью пентакарбонил железа при нагревании реагирует в отсутствие воздуха. При этом получается кислая соль карбонил-гидрида:

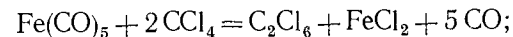


Взаимодействие пентакарбонила с перекисью водорода приводит к его окислению с образованием коллоидной окиси железа:

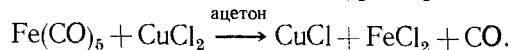
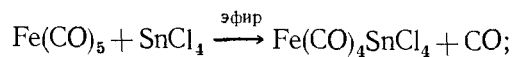
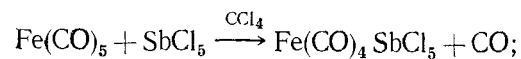


Восстанавливая пентакарбонил железа водородом, можно получить, кроме образующегося железа, в зависимости от температурного режима самые различные углеводороды.

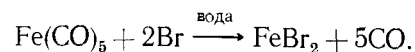
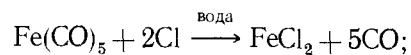
Взаимодействие пентакарбонила с четыреххлористым углеродом может протекать по двум схемам:



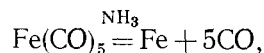
В среде различных растворителей пентакарбонил активно реагирует с высшими хлоридами ряда элементов:



Достаточно легко происходит взаимодействие пентакарбонила с галлоидами, приводящее к его разрушению:



Наиболее важной для техники является реакция термической диссоциации пентакарбонила железа, проходящая при нормальном давлении и температуре 250—300 °C:



которая легла в основу промышленного получения порошка железа, называемого карбонильным.

3 Применение карбониллов железа

Пентакарбонил железа как антидетонационная присадка к моторным топливам

В 1924 г. Мюллером было установлено, что присадка пентакарбонила железа в количестве менее 0,1 % повышает октановое число синтетического бензина с 61 до 96 %, т. е. на 35 единиц¹.

Такой эффект пентакарбонила железа как антидетонационной присадки оказался примерно в 350 раз выше, чем для бензола. Поэтому с 1926 г. в Германии фирма «А. С. Рибек» организовала выпуск нового высокооктанового горючего, содержащего присадку $\text{Fe}(\text{CO})_5$ под названием «моталин», или «мотил».

Применение пентакарбонила имеет определенные преимущества перед таким распространенным антидетона-

тором, как тетраэтилсвинец $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ (ТЭС), если сравнивать их экономичность и особенно технику безопасности, хотя по активности $\text{Fe}(\text{CO})_5$ несколько ниже ТЭС. Однако главный недостаток пентакарбонила железа (ПКЖ) как антидетонационной присадки заключается в том, что при сгорании с топливом он образует окись железа Fe_2O_3 , которая в виде тонкого абразивного порошка резко увеличивает износ цилиндров двигателя. Это обстоятельство послужило главной причиной, задерживающей широкое применение пентакарбонила железа как антидетонатора моторных горючих, хотя в этом направлении проведено большое количество исследований в разных странах.

Недавно разработаны специальные добавки, значительно снижающие вредные последствия применения $\text{Fe}(\text{CO})_5$ для указанной цели. К ним относится в частности ряд органических кислот, эфиров, ацетилацетон, метиланилин, альфа-хлорнафталин и другие вещества.

Не случайно поэтому в последнее время вновь поднимается вопрос об использовании пентакарбонила железа как антидетонатора. В некоторых странах (например, в СССР) он официально считается резервной антидетонационной присадкой, заменяющей ТЭС.

Ряд исследований (например, [53]) посвящен совместному использованию пентакарбонила железа и тетраэтилсвинца. На рис. 7 и 8 приводятся графики, характеризующие повышение октанового числа бензинов при добавках $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и ТЭС. Как видно из этих графиков, при добавлении небольших количеств $\text{Fe}(\text{CO})_5$ к топливу,

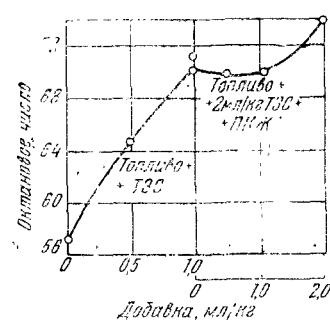


Рис. 7. Изменение октанового числа этилированного бензина от добавки $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (ПКЖ)

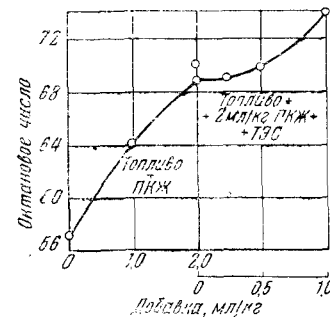


Рис. 8. Изменение октанового числа карбонилированного бензина от добавки $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ (ТЭС)

¹ Патенты (герм.) № 455525, 1924; № 489864, 1925; № 441179, 1925.

содержащему ТЭС, сначала наблюдается некоторое снижение октанового числа, которое при увеличении добавки карбонила снова повышается. Такой же эффект наблюдается и при добавке ТЭС к топливу, содержащему $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Это объясняется антагонистическим действием разных антидетонаторов, что всегда необходимо учитывать при использовании топлив с двумя добавками.

Пентакарбонил железа как сырье для получения окиси железа

При сжигании пентакарбонила железа с избытком воздуха образуется очень чистая высокодисперсная окись железа Fe_2O_3 . Получаемый продукт представляет собой легкий ватообразный порошок плотностью $0,5 \text{ кг/м}^3$, средний размер его индивидуальных частиц, имеющих сферическую форму, равен $0,1 \text{ мкм}$. Порошок используют в качестве полировочного средства и красителя [43, 54, 55].

За рубежом процесс получения окиси железа при сжигании пентакарбонила железа довольно широко распространен. Например, перед войной в Германии фирмой «И. Г. Фарбениндустри» производилось этим способом значительное количество высококачественной окиси железа «айзенрот» и «вулканрот». Первая марка применялась в качестве прочного поверхностного красителя для кож, вторая — для крашения различных резиновых изделий. Это позволило вытеснить такой дорогой краситель, как пятисернистая сурьма.

Окись железа, получаемую из пентакарбонила, было предложено использовать в качестве магнитного материала для звукозаписи, а также в качестве сырья для изготовления высококачественных ферритов [51, 52]. Для этих целей применяется γ -окись железа, получаемая окислением пентакарбонила железа кислородом воздуха в стехиометрическом количестве. Свойства полученного материала существенно выше по сравнению с γ -окисью железа, применяемой обычно.

Пентакарбонил железа как светочувствительный материал для изготовления фотобумаги

Франкенбургом было предложено пропитывать в темноте пентакарбонилем железа бумагу. После экспонирования на свету и промывки в воде на бумаге остаются

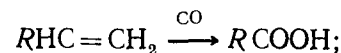
оранжево-коричневые отпечатки, представляющие собой монакарбонил $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. Если затем промыть это изображение в подкисленном растворе желтой кровяной соли, то оно становится синим.

Такой процесс получения фотоотпечатков и контактных отпечатков с чертежей прост и экономит серебро, так как при обычном фотопроцессе используются большие количества AgBr .

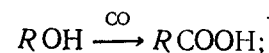
Пентакарбонил железа как катализатор химических процессов

Пентакарбонил железа является катализатором при получении карбоновых кислот:

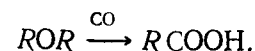
из олефинов



из спиртов



из эфиров



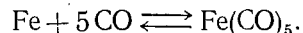
С помощью карбониллов получают некоторые антибиотики. Так, ацетиленовые карбинолы типа $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ при добавке пентакарбонила железа превращаются в ценный антибиотик α -метиленбутиролактон.

В настоящее время работы по изучению $\text{Fe}(\text{CO})_5$ как катализатора продолжаются.

Пентакарбонил железа как сырье для получения порошков карбонильного железа

Наиболее широкое применение $\text{Fe}(\text{CO})_5$ получил для изготовления карбонильного железа, обладающего рядом ценных свойств, обуславливающих его применение во многих отраслях современной техники. Подробности этого процесса изложены в последующих главах.

Синтез пентакарбонила железа протекает при взаимодействии элементарного железа с окисью углерода по уравнению



Поскольку реакция синтеза идет с пятикратным уменьшением объема газовой фазы процесс в соответствии с известными положениями целесообразно проводить при повышенном давлении окиси углерода.

Для выяснения оптимальных условий синтеза пентакарбонила железа рассмотрим данные по термодинамике и кинетике этого процесса.

1 Термодинамический анализ процесса

Изменение свободной энергии реакции синтеза пентакарбонила железа можно рассчитать по уравнению [56]

$$\Delta F^0 = -46200 - 4,38 T \lg T - 5,06 \cdot 10^{-3} T^2 + 2,18 \cdot 10^{-6} T^3 + 2,4 \cdot 10^5 T^{-1} - 48 \cdot 10^5 (p - 1) T^{-2} + 123 T, \quad (\text{III-1})$$

где T — температура процесса, °K;
 p — давление синтеза, atm .

Поскольку константа равновесия процесса K_p связана с его свободной энергией соотношением [57]:

$$R \ln K_p = -\frac{\Delta F^0}{T}, \quad (\text{III-2})$$

подставив в уравнение (III-2) значение ΔF^0 из уравнения (III-1), получим выражение для константы равновесия

реакции синтеза пентакарбонила железа в зависимости от температуры и давления

$$\lg K_p = -[-46200 - 4,38 T \lg T - 5,06 \cdot 10^{-3} T^2 + 2,18 \cdot 10^{-6} T^3 + 2,4 \cdot 10^5 T^{-1} - 48 \cdot 10^5 (p - 1) T^{-2} + 123 T] : 2,3 T. \quad (\text{III-3})$$

Рассчитаем теперь по уравнениям (III-1) и (III-3) величины ΔF^0 и K_p для практически приемлемого диапазона температур (от 273 до 573 °K) и давлений (от 1 до 300 atm). Результаты этих расчетов изображены графически на рис. 9 и 10.

На рис. 9 приводится изменение свободной энергии процесса в зависимости от температуры при постоянном давлении 1, 50, 100, 200 и 300 atm . На рис. 10 приведены величины $\lg K_p$ для тех же температур и давлений. Из данных рис. 9 и 10 следует, что выход пентакарбонила железа зависит от соотношения параметров давления и температуры синтеза.

Для выяснения оптимальных условий проведения этой реакции произведем расчет равновесного выхода карбонила при различных температурах и давлениях.

Константа равновесия K_p рассматриваемого процесса выражается уравнением

$$K_p = \frac{p_c}{p_a^5},$$

где p_a и p_c — равновесные парциальные давления CO и $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

Найдем теперь в соответствии с общепринятой методикой [58] зависимость константы равновесия от величины равновесного выхода $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (в молях на моль исходной CO), обозначив его x .

В состоянии равновесия количество молей CO пропорционально $1 - 5x$, а количество молей $\text{Fe}(\text{CO})_5$ пропорционально x . Общее количество молей пропорционально $1 - 4x$.

Отсюда находим парциальные давления p_a и p_c :

$$p_a = \frac{1 - 5x}{1 - 4x} p$$

и

$$p_c = \frac{x}{1 - 4x} p,$$

где p — общее давление в системе.

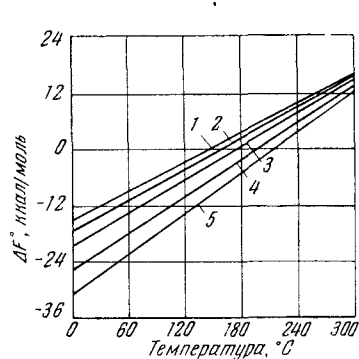


Рис. 9. Изменение свободной энергии реакции синтеза пентакарбонила железа при различных давлениях:

1 — 1 ат; 2 — 50 ат; 3 — 100 ат; 4 — 200 ат; 5 — 300 ат

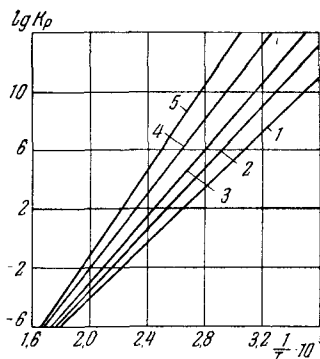


Рис. 10. Зависимость $\lg K_p$ реакции синтеза пентакарбонила железа от температуры при различных давлениях:

1 — 1 ат; 2 — 50 ат; 3 — 100 ат; 4 — 200 ат; 5 — 300 ат

Подставив эти значения в выражение для константы равновесия, получим искомую зависимость:

$$K_p = \frac{x(1-4x)^4}{(1-5x)^5} p^{-4}. \quad (\text{III-4})$$

Подставляя в полученное выражение значения K_p для различных температур и давлений, вычисленные по

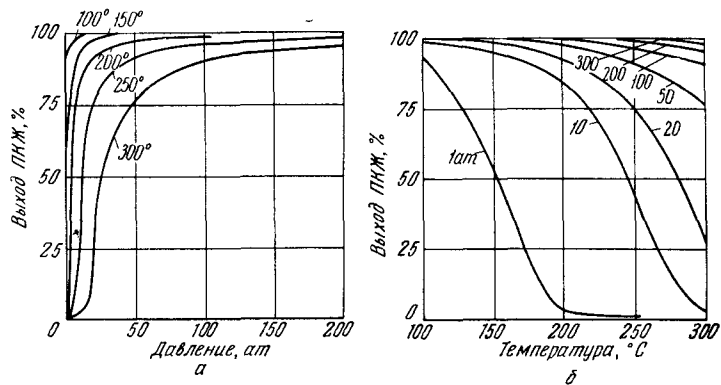
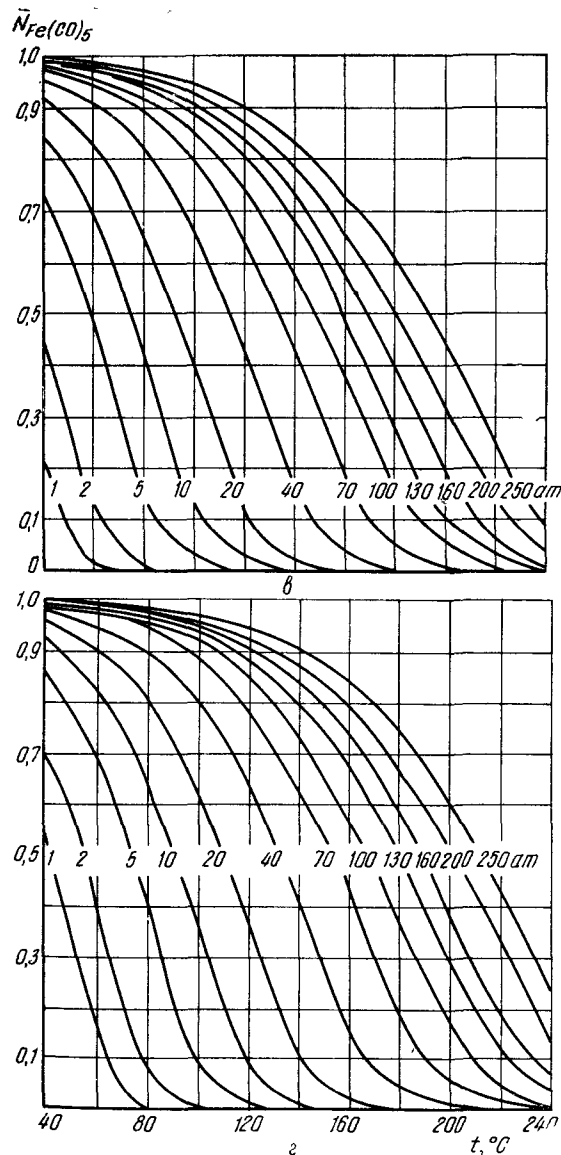


Рис. 11. Равновесные кривые реакции синтеза

а — изотерма синтеза; б — изобара синтеза; в — изобары синтеза по $\Delta H_{298}^\circ = -43,5$ ккал/моль



пентакарбонила железа:

Кипяису $\Delta H_{298}^\circ = -45,6$ ккал/моль; в — то же, $\Delta H_{298}^\circ =$

уравнению (III-3), найдем методом подбора интересные нас величины равновесного выхода пентакарбонила железа x . Результаты этого расчета изображены графически на рис. 11.

Расчеты равновесных составов газовой фазы при разных температурах и давлениях, были также проведены А. Я. Кипнисом [15] из значений констант равновесия по уравнению:

$$K_p = p^{-1} \cdot \frac{N_{(\text{FeCO}_5)}}{N_{\text{CO}}^5} \cdot \frac{\gamma_{(\text{FeCO}_5)}}{\gamma_{\text{CO}}^5},$$

где p — давление, at ;
 $N_{\text{Fe(CO)}_5}$ и N_{CO} — молярные доли Fe(CO)_5 и CO в газовой фазе;

$\gamma_{\text{Fe(CO)}_5}$ и γ_{CO} — коэффициенты их активности.

Результаты расчета, представленные на рис. 11, a и z , совпадают с нашими расчетами только качественно. Кипнисом делается также существенная оговорка о том, что участки изобар, относящиеся к области более высоких давлений и более низких температур, не реализуются вследствие конденсации карбонила.

Из рассмотрения полученных данных видно, что выход пентакарбонила железа при синтезе увеличивается с повышением давления и с понижением температуры процесса. Термодинамически имеется возможность осуществлять синтез карбонила в довольно широком диапазоне давлений при соответствующем выборе рабочей температуры процесса. Однако практический выбор условий синтеза определяется главным образом химической активностью исходного железосодержащего сырья, используемого в процессе. В настоящее время промышленный синтез пентакарбонила железа (см. гл. IV) в большинстве случаев осуществляется под давлением 100—200 at при температуре 180—200 °C. При этом в качестве железосодержащего сырья используют или губчатое железо, или железный штейн.

Однако в полном соответствии с изложенным П. В. Усачев и В. Л. Волков еще в 1938 г. показали возможность синтеза пентакарбонила железа с высоким выходом продукта под давлением всего 10—25 at при соответствующем снижении температуры процесса до 110—140 °C, если в качестве исходного сырья использовать восстановленный водородом магнетит, отличающий-

ся особо высокой активностью. Известно, что по этому же пути идут и некоторые зарубежные фирмы, ставящие задачу снизить давление при синтезе карбонила железа подбором железосодержащего сырья, обладающего максимальной химической активностью.

2 Кинетические данные

Несмотря на большое практическое значение исследования кинетики синтеза пентакарбонила железа, до последнего времени соответствующие работы в этом направлении не проводились.

В 1939 г. П. В. Усачевым и В. Л. Волковым были получены некоторые кинетические характеристики реакции образования пентакарбонила железа из магнетита, восстановленного водородом. В частности ими было установлено влияние объемной скорости газа на продолжительность синтеза для нескольких температур и давлений процесса при 90 %-ном использовании железосодержащего сырья. Некоторые данные из этой работы приведены в табл. 11.

Таблица 11

Влияние объемной скорости газа на продолжительность синтеза пентакарбонила железа при 90 %-ном использовании сырья

Температура, °C	Давление, at	Время, ч	Объемная скорость газа, $м^3/ч$
119	10	10,0	1,6
119	10	8,0	3,6
119	10	5,0	8,0
144	25	5,0	2,0
144	25	4,5	4,0
173	50	3,3	3,6
173	50	2,1	8,6

Имеются отрывочные сведения о работах в этой области группы немецких исследователей по руководством Шлехта [59].

В последнее время Н. Ф. Михайловой совместно с А. Я. Кипнисом и А. А. Равделем было проведено изучение кинетики процессов синтеза тетракарбонила никеля и пентакарбонила железа [60]. В этой работе был исполь-

зован так называемый безградиентный метод получения кинетических характеристик, основанный на применении режимов, при которых в реакторе практически отсутствуют перепады концентраций, температур и скоростей. Это достигается интенсивным перемешиванием реакционной смеси при непрерывном введении в нее исходных веществ и выведении продуктов реакции. При этом скорости ввода и вывода продуктов устанавливают значительно меньшими, чем скорость перемешивания смеси [61, 62].

Схема установки для изучения кинетики синтеза пентакарбонила железа, применявшаяся Н. Ф. Михайловой, изображена на рис. 12. Как видно из схемы, при проведении исследования большое значение уделялось очистке газов от кислорода, влаги и механических примесей, для чего были предусмотрены соответствующие очистительные устройства.

Трудность изучения кинетики синтеза $\text{Fe}(\text{CO})_5$ заключается в легкой окисляемости исходного железосодержащего материала, в качестве которого применялось железо Армо в виде стружек и реактивное восстановленное железо ч. д. а. в виде порошка. Поэтому перед непосредственным проведением опытов окислы железа с поверх-

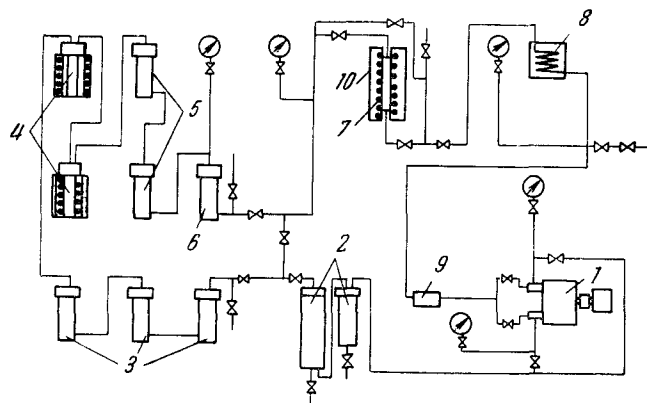


Рис. 12. Принципиальная схема установки для изучения кинетики синтеза пентакарбонила железа:

1 — циркуляционный насос; 2 — сосуды с активированным углем (очистка газа от масла); 3 — сосуды с активированным углем, насыщенным карбонилем (для поддержания постоянной концентрации); 4 — сосуды с медью (очистка CO от кислорода); 5 — сосуды со щелочью (очистка CO от кипящих газов); 6 — влагоотделитель с силикагелем; 7 — реактор; 8 — холодильник; 9 — фильтр; 10 — печь

ности сырья удаляли путем обработки его водородом при 450°C в течение 4 ч. Предварительно были также установлены независимость скорости реакции синтеза от скорости потока и отсутствие для нее индукционного периода.

Концентрацию $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в исходном газе поддерживали равной 0,002 % (объемн.), существенно ниже равновесной величины. Результаты исследования Н. Ф. Михайловой [60] приведены в табл. 12 и на рис. 13.

В табл. 13 приведена сводка основных кинетических характеристик процесса синтеза $\text{Fe}(\text{CO})_5$, вычисленных по данным табл. 12 и рис. 13.

Некоторые расхождения в значениях кинетических параметров, приведенных в табл. 13 для двух типов сырья,

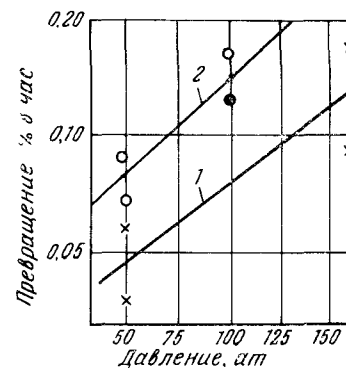


Рис. 13. Кинетика синтеза пентакарбонила железа, по Н. Ф. Михайловой:

1 — полулогарифмическая зависимость превращения и давления для железа Армо (при 100°C); 2 — то же, для железа ч. д. а. (при 150°C)

Таблица 12

Влияние условий карбонилирования на скорость процесса синтеза

Давление, ат	Температура, $^\circ\text{C}$	Извлечение карбонила, %/ч	
		из железа Армо	из железа ч. д. а.
50	100	0,036	—
50	100	0,058	—
50	150	0,160	0,86
50	150	—	0,65
50	200	0,390	—
50	200	0,280	—
100	100	—	0,420
100	150	—	1,250
100	150	—	1,600
100	200	—	3,980
150	100	0,090	—
150	100	0,170	—
200	100	0,160	—

Основные кинетические характеристики синтеза
пентакарбонила железа

Показатели	Железо Армко	Железо ч. д. а.
Порядок реакции при температуре, °C:		
100	$0,96 \pm 0,30$	—
150	—	$0,96 \pm 0,30$
Энергия активации, кал/моль, при давлении, ат:		
50	6500 ± 1600	—
100	—	8000 ± 700
Логарифм энергии активации при давлении, ат:		
50	$4,28 \pm 0,33$	—
100	—	$2,53 \pm 0,79$

по-видимому, определяются не различием их состава, а влиянием таких факторов, как состояние поверхности, дисперсность и т. п. Поэтому при практическом осуществлении синтеза пентакарбонила железа особое внимание необходимо уделять качеству исходного железосодержащего сырья, определяемому его химической активностью в процессе.

Получение пентакарбонила железа, основанное на синтезе его из элементарного железа и окиси углерода, является первой фазой карбонил-процесса, в которой доступное и дешевое железосодержащее сырье обрабатывается технической окисью углерода, образуя полупродукт производства — карбонил. В соответствии с общими принципами осуществления карбонил-процесса синтез пентакарбонила железа производится обычно при высоком давлении окиси углерода (до 200 ат) и при относительно низких температурах (180—200 °C). При этом в процессе синтеза карбонила осуществляется достаточно глубокая очистка исходного железа, заключенного в железосодержащем сырье, от большинства примесных элементов, которые не образуют в условиях процесса летучих карбониллов. Получаемый при синтезе технический пентакарбонил является, таким образом, достаточно чистым химическим соединением, содержащим лишь следы некоторых элементов, сопутствующих железу. По этой причине пентакарбонил железа представляет собой наиболее подходящий исходный продукт для получения из него во второй фазе карбонил-процесса в сочетании с последующей термообработкой особо чистого железа классов В-3—В-5. Кроме того, как отмечалось выше, пентакарбонил железа постепенно начинает приобретать самостоятельное значение в ряде отраслей техники.

1 Типы железосодержащего
сырья

При промышленном получении пентакарбонила железа в качестве железосодержащего сырья используют обычно следующие материалы:

- а) губчатое железо;
- б) железный штейн (сплав железа с серой);
- в) гранулированное железо;
- г) некоторые окисные природные руды железа.

Губчатое железо, используемое преимущественно в Советском Союзе, представляет собой продукт восстановления технических окислов железа (например, окалины) или окисной железной руды (например, магнетита) коксовой мелочью или древесным углем. Для восстановления окислов при получении губчатого железа применяют также водород или технические газы, содержащие большое количество водорода.

Обычно содержание металлического (элементарного) железа в губке составляет не менее 88 % (по ТУ 2982—51). Губчатое железо выпускается в Советском Союзе некоторыми металлургическими заводами, например заводом «Красный Сулин», в виде брикетов в форме диска диаметром 25—30 см и массой в несколько килограммов.

Если необходимо интенсифицировать процесс синтеза пентакарбонила железа, для него можно применять губчатое железо с большим содержанием железа, например производства Ново-Тульского металлургического завода. Химический состав этой губки представлен ниже, %:

Fe	96,51	Mn	0,050
C	0,055	P	0,040
S	0,027	O	3,000
Si	0,400		

Железный штейн представляет собой сплав железа в виде опилок с серным колчеданом FeS в соотношении 3 : 1. Его широко применяли до войны в Германии и применяют сейчас в некоторых странах Западной Европы.

По своей химической активности штейн аналогичен железной губке; применение его повышает полезное использование объема колонны синтеза, так как штейн обладает большей плотностью, чем пористая губка, и содержит в единице объема большее количество активного железа, переходящего в карбонил.

Модификацией штейна является сплав железа с серой, который изготавливают в электропечах путем сплавления железных стружек, являющихся отходами производства, с серой. Обычно на 400 кг стружек идет 40—50 кг серы. Плавка происходит всего за 1 ч при температуре 1400—

1500 °С. Остывшие сплавленные куски измельчают в дробилках до размера 12—17 мм и направляют на синтез. Этот материал содержит приблизительно 92 % элементарного железа и 8 % серы. Он весьма активен химически и легко переходит при обработке окисью углерода в карбонил. Из 1000 кг сплава за 600 ч получают приблизительно 3750 кг пентакарбонила железа. Это железосодержащее сырье применяют, в частности, на комбинате «Лейна-верке» им. В. Ульбрихта в ГДР.

Гранулированное железо представляет собой богатый железом продукт, получаемый с помощью магнитной сепарации отходов железа.

По сравнению с губчатым железом этот материал имеет большую плотность и не нуждается в дополнительном размоле. Он широко применяется в ФРГ и ГДР. В ЧССР гранулированное железо получают на металлургических заводах путем восстановления размельченной руды, содержащей примеси серы. Образующиеся гранулы имеют размер от 5 до 15 мм и содержат 80—90 % элементарного железа и 1,5—3,0 % серы (в виде FeS).

Окисные природные руды содержат окислы железа Fe_3O_4 , Fe_2O_3 и др. в самых различных соотношениях. Их можно успешно использовать в качестве железосодержащего сырья для синтеза пентакарбонила железа при условии их предварительного восстановления непосредственно в реакторах синтеза или в специальных аппаратах. Широкого применения, несмотря на очевидную перспективность, эти руды пока не получили, так как при восстановлении в реакторах синтеза необходима специальная защита материала аппаратуры от водородной коррозии. Раздельное же восстановление руд до металлического железа с последующей перегрузкой его в реакторы синтеза связано со значительным усложнением технологического процесса.

Исследовательские работы по использованию некоторых природных руд для синтеза пентакарбонила железа ведутся до настоящего времени. Особенное внимание уделяется железосодержащим рудам Кубы, Новой Зеландии и Филиппинских островов. Железо в этих рудах встречается в виде гидрата окиси, лимонита, а также в виде комплекса карбонатов и силикатов [63].

Интересно, что средний химический состав указанных руд довольно близок — они содержат 30—55 % Fe_2O_3 —

Таблица 14

Состав природных руд, используемых в США
для синтеза пентакарбонила железа, %

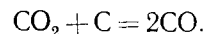
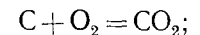
Номер образца	Fe	Ni	Co	Cr	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
1	42,1	1,39	0,02	1,96	13,3	—	—
2	43,4	0,73	0,11	1,70	6,4	10,1	2,3
3	44,2	0,50	0,02	1,45	16,3	—	—
4	53,2	1,41	0,19	2,42	4,0	5,5	1,04
5	41,6	0,72	0,07	1,68	8,4	14,5	1,64
6	40,0	1,59	0,09	1,99	1,23	16,0	1,51

2 % Ni, 0,5—3 % Cr и 0,2 % Co. Примеси соединений никеля и хрома имеются не во всех месторождениях.

В табл. 14 приводится состав характерных образцов руд, используемых в США для синтеза пентакарбонила железа. Синтез проводится на установке, оборудованной аппаратурой для предварительного восстановления руд водородом. При обработке окисью углерода восстановленной руды использование железа достигает 98,5 % [63].

2 Техническая окись углерода и ее получение

Окись углерода для синтеза пентакарбонила железа обычно получают газификацией малосернистого кокса (например, кокса марки КЛ-2 по ГОСТ 3340—49) с применением кислородного дутья по реакциям:



Перед загрузкой в газогенератор (рис. 14) кокс дробят в дробилке щекового типа и просеивают через сито с ячейками размером 40×40 мм. Газогенератор оборудован водяным охлаждением и снабжен загрузочной воронкой, куда засыпается кокс. Кислород под давлением 1 ат, проходя буферную емкость 1 и брызгоулавливатель 2, поступает в формы, расположенные в нижней части газогенератора 3. Образующаяся окись углерода сначала очищается от пыли путем промывки водой в башне 4, а затем обрабатывается паром и водой в ротационных башнях 5, где она частично очищается от сернистых соединений.

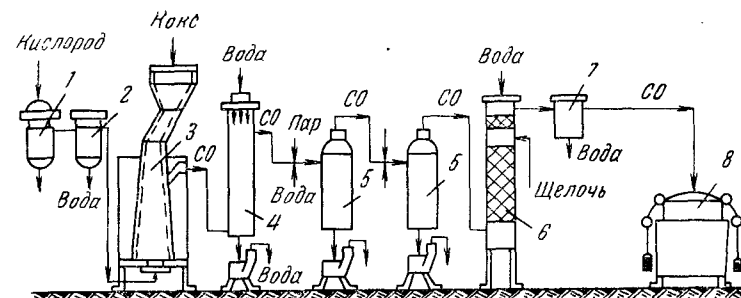


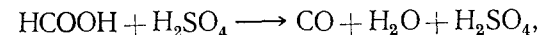
Рис. 14. Принципиальная схема получения окиси углерода

В скруббере 6 в результате промывки раствором натровой щелочи окись углерода освобождается от основных количеств сероводорода и угольной кислоты. Затем очищенная окись углерода отделяется от воды во влагоотделителе 7 и собирается в газгольдер 8.

По мере расходования кокса в газогенератор загружают новые его порции. Обычно необходимость загрузки кокса в газогенератор устанавливается по поднятию температуры на выходе окиси углерода с 50—80 до 150 °С.

Технический кислород, применяемый для получения технической окиси углерода, должен содержать не менее 96 % O₂. В этом случае получаемая окись углерода содержит до 0,2 % O₂, 1,0 % CO₂, 6—7 % N₂ и не менее 92 % CO при полном отсутствии сероводорода.

На опытных установках для синтеза пентакарбонила железа часто используют окись углерода, полученную дегидратацией муравьиной кислоты серной кислотой по реакции



протекающей при температуре ~130 °С при соотношении HCOOH : H₂SO₄ = 2 : 1.

Этот способ, хотя и обеспечивает получение более чистой окиси углерода — с содержанием CO до 98 %, является более дорогим и менее удобным, так как требует применения аппаратуры, стойкой к кислотам.

Более перспективно использование для синтеза пентакарбонила железа промышленных газов, являющихся отходами ряда производств. Например, для этой цели успешно служил бросовый газ фосфорного завода, со-

держаний 80 % CO, 0,5 % H₂, 18 % CO₂ и 1 % N₂. Исследования, проведенные в 1933 г. П. В. Усачевым в Государственном институте высоких давлений, показали, что по реакционной способности этот газ мало отличается от чистой окиси углерода. Другой технический газ, имеющий состав 77,3 % CO, 6 % CO₂, 10,5 % H₂, 0,8 % CH₄ и 5,4 % N₂, как показали исследования В. И. Евсеева, также годится для синтеза пентакарбонила железа. Необходимо отметить, что при осуществлении полного цикла переработки железосодержащего сырья в карбонильное железо по схеме карбонил-процесса основная часть окиси углерода, поступающей на синтез карбонила, возвращается из отделения его разложения. При этом техническая окись углерода, получаемая газификацией кокса, производится лишь в количествах, необходимых для восполнения потерь газа в производственном цикле.

3 Технологическая схема и основные параметры синтеза пентакарбонила железа

Промышленное получение пентакарбонила железа осуществляется следующим образом (рис. 15). Дробленое железосодержащее сырье в виде кусков размером 10—25 мм загружают в колонну (реактор) синтеза 1 через люк на ее верхней крышке. По окончании загрузки система синтеза опрессовывается сжатым азотом на давление 200 ат, после чего азот сбрасывается на воздух и происходит заполнение системы сжатой окисью углерода, которая поступает в нижнюю часть реактора из специального сборника 2, где она хранится при давлении до 325 ат. Система заполняется окисью углерода до давления 50—100 ат, после чего включается циркуляционный насос 3, осуществляющий проток реакционного газа через слой загруженного в колонну железосодержащего сырья. По мере расходования окиси углерода на синтез производится периодическая подача газа в систему из сборника 2. При поступлении в реактор 1 циркулирующая окись углерода очищается от масла в маслоотделителе 4 и подогревается до требуемой температуры в теплообменнике 5 типа «труба в трубе», обогреваемом кипящим даутермом. Обычно газ нагревается при входе в реактор до 150—190 °С.

Поскольку реакция образования пентакарбонила железа экзотермична, рабочая температура в колонне син-

теза после начала циркуляции газа поддерживается за счет тепловыделения при взаимодействии железосодержащего сырья и окиси углерода. При использовании губчатого железа синтез протекает лучше всего при температуре 180—190 °С и давлении 100—150 ат. Для более полного использования железосодержащего сырья температуру в конце синтеза обычно повышают до 220 °С с одновременным увеличением в системе давления до 200 ат.

Во время процесса синтеза концентрация окиси углерода в циркулирующем газе поддерживается не ниже 80 %, что достигается отдувкой части газа из цикла.

Образующиеся пары пентакарбонила железа вместе с непрореагировавшей окисью углерода очищаются от пыли в фильтре 6 и поступают в холодильник-конденсатор 7, где охлаждается реакционный газ и конденсируется карбонил.

Отделение жидкого пентакарбонила железа от циркуляционного газа происходит в сепараторе 8, после которого окись углерода проходит ловушку в фильтр высокого давления и поступает на всасывание в циркуляционный насос 3. Последний обеспечивает циркуляцию реакционного газа в системе под давлением 200 ат с объемной скоростью до 15 м³ сжатого газа на 1 м³ рабочего объема колонны синтеза.

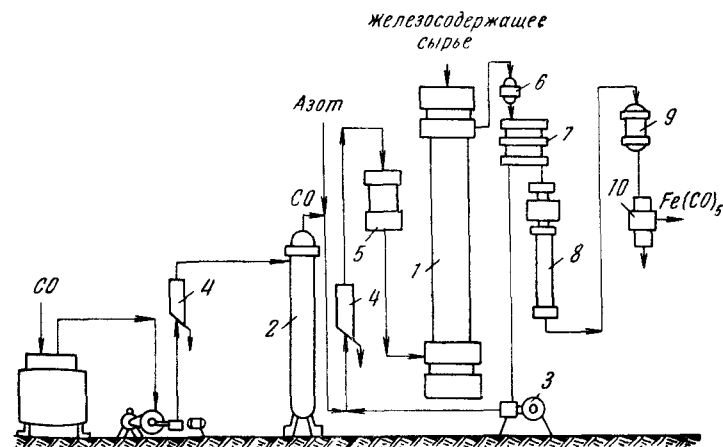


Рис. 15. Принципиальная схема синтеза пентакарбонила железа

Жидкий пентакарбонил железа из сепаратора 8 направляется в десорбер, где происходит выделение растворенной в нем окиси углерода, затем поступает в сборник 9, фильтруется в фильтре и идет в емкость продукта 10.

Окончание процесса синтеза пентакарбонила железа определяется практически по прекращению поступления его в сепаратор 8 в течение 30 мин. После окончания процесса продолжается циркуляция газа для охлаждения колонны синтеза примерно до 70 °С, затем окись углерода из системы сбрасывается в атмосферу. Далее колонна синтеза продувается азотом до полного отсутствия окиси углерода в продувочном газе. После этого через люк в нижней крышке колонны выгружается остаток непрореагировавшего железосодержащего сырья, количество которого при работе на губчатом железе составляет около 0,26 т на 1 т загруженной губки. После разгрузки открывают люк на верхней крышке колонны синтеза и вновь загружают железосодержащее сырье.

Поскольку синтез пентакарбонила железа является операцией периодической, для осуществления непрерывности производственного процесса в схеме обычно предусматривают не менее трех реакторов.

На основании работ ряда исследователей было установлено влияние различных примесей и добавок к железосодержащему сырью и окиси углерода на реакцию образования пентакарбонила железа [4]. Например, повышение содержания серы в железном штейне до определенного предела существенно увеличивает выход пентакарбонила железа (рис. 16). При этом свободное железо, находящееся в сплаве, переходит в карбонил нацело.

Имеются также данные о положительном влиянии на процесс синтеза карбонила присадок к железосодержащему сырью никеля, висмута и алюминия. Положительный эффект здесь дает как искусственное введение этих металлов или их соединений в железосодержащее сырье, так и естественное нахождение этих примесей в сырье. Как показали исследования, положительное воздействие присадок заключается в том, что они препятствуют спеканию частичек металлического железа в сырье при синтезе пентакарбонила железа. Таким образом, такие присадки не могут рассматриваться как катализаторы в общепринятом смысле этого слова.

В то же время известны присадки к железосодержащему сырью, снижающие выход пентакарбонила железа. К ним относятся, например, металлы первой и второй групп периодической системы, которые дают высокоактивные окислы. Роль этих присадок, по-видимому, заключается в том, что они катализируют реакцию Будуара, в результате которой поверхность частиц активного железа пассивируется образующейся углекислотой и отложениями углерода.

Примеси некоторых газов к окиси углерода также оказывают заметное влияние на реакцию синтеза пентакарбонила железа. Например, отмечено благоприятное влияние небольших количеств в окиси углерода аммиака, водорода, сероводорода, паров метилового и этилового спиртов при их непродолжительном воздействии.

Положительное воздействие на реакцию синтеза оказывает также присутствие в окиси углерода паров ртути. Это объясняется, по-видимому, тем, что пары ртути тормозят распад окиси углерода по реакции Будуара.

4 Аппаратура для синтеза пентакарбонила железа

Реактор (колонна) синтеза (рис. 17) представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат из легированной стали с двумя плоскими крышками, которые имеют люки для загрузки и выгрузки железосодержащего сырья. На них размещены также штуцера для ввода и вывода циркулирующего газа с парами карбонила железа. Колонна рассчитана на рабочее давление до 200 ат и температуру 200 °С. Высота колонны 8 м, наружный диаметр 0,66 м.

Сборник сжатой окиси углерода — это вертикальный цилиндрический аппарат с верхней крышкой. Изготовлен из легированной стали и рассчитан на давление 325 ат. Общий объем 1,5 м³.

Маслоотделитель — вертикальный цилиндрический аппарат из стали марки Ст.3 со сферической

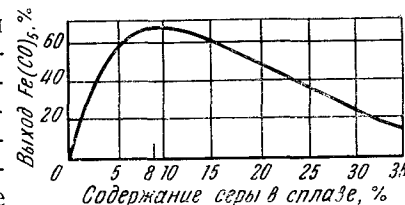


Рис. 16. Влияние содержания серы в железном штейне на выход пентакарбонила железа

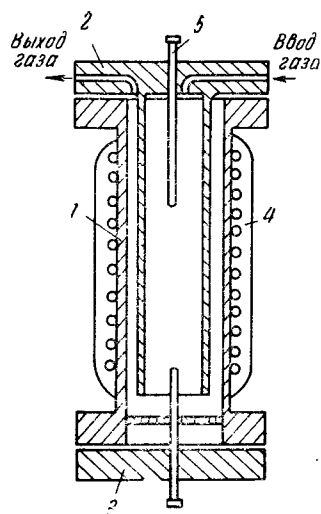


Рис. 17. Колонна синтеза пентакарбонила железа:

1 — корпус; 2 — крышка; 3 — дно;
4 — электрообогрев; 5 — термометр

крышкой и с приварным днищем. Снабжен штуцером входа загрязненного маслом газа и штуцерами выхода очищенного газа и слива масла. Оборудован предохранительным клапаном на 0,5 ат. Габариты: высота 2300 мм, наружный диаметр 500 мм.

Подогреватель окиси углерода — горизонтальный теплообменник типа «труба в трубе» из легированной стали с поверхностью теплопередачи 8 м². Рассчитан на рабочее давление в трубах 200 ат и в рубашке 0,8 ат.

Фильтр для очистки циркулирующего газа — вертикальный цилиндрический аппарат из легированной стали с

двумя плоскими крышками. Оборудован приспособлением для улавливания из газа механических примесей. Снабжен штуцерами для входа и выхода окиси углерода и для спуска пентакарбонила железа.

Конденсатор карбонила железа — горизонтальный аппарат типа «труба в трубе» из легированной стали, двухсекционный, с поверхностью теплообмена 10 м². Охлаждающим агентом служит вода. Рассчитан на рабочее давление в трубах 200 ат, в рубашке — до 0,7 ат.

Сепаратор (отделитель) карбонила железа — вертикальный цилиндрический аппарат из легированной стали с верхней крышкой и с плоским днищем. Снабжен мерными стеклами, штуцерами для входа и выхода газа и для слива пентакарбонила железа. Внутри аппарата имеется сифон длиной 1345 мм. Рассчитан на рабочее давление 200 ат.

Сборник жидкого карбонила — вертикальный цилиндрический аппарат из легированной стали со сферической крышкой и приварным днищем. Снабжен

предохранительной шайбой и предохранительным клапаном на 0,2 ат, а также штуцерами для входа и выхода карбонила, спуска в канализацию и выхода окиси углерода.

Фильтр для очистки жидкого карбонила — вертикальный цилиндрический аппарат из легированной стали со сферической крышкой и с коническим приварным днищем. Снабжен змеевиком для обогрева паром и тканевым рукавом для фильтрации карбонила. Имеет предохранительный клапан на 0,2 ат. Оборудован штуцерами для входа и выхода жидкого карбонила, спуска в канализацию, входа азота, выхода паров карбонила, входа воды и сброса окиси углерода.

Компрессор для азота — горизонтальный, четырехступенчатый. Производительность 40 м³ газа в час при нормальных условиях. Конечное давление 325 ат. Мощность двигателя 20 квт, скорость вращения 12 об/сек.

Компрессор для окиси углерода — горизонтальный, пятиступенчатый. Производительность 275 м³ газа в час при нормальных условиях. Конечное давление 325 ат. Снабжен пятью промежуточными маслоотделителями. Мощность двигателя 115 квт, скорость вращения 12 об/сек.

Циркуляционный насос — производительность 24 м³ сжатого газа в час, мощность двигателя 40 квт, скорость вращения 12 об/сек.

Дробилка губчатого железа — типа «Блэк». Мощность двигателя 35 квт, скорость вращения 12 об/сек.

1 Термодинамическая возможность реакций, протекающих в процессе получения порошкового карбонильного железа

Исследования природы порошкового карбонильного железа показали, что частицы порошка представляют собой сложные образования, состоящие из элементарного железа¹ и его соединений с углеродом, азотом и кислородом, причем суммарное количество этих трех элементов составляет 1—3 % (по массе). Соединения указанных элементов группируются в каждой сферической частице порошка в виде концентрических прослоек и образуют «луковичную» структуру [64, 65], которая является специфической особенностью порошкового карбонильного железа.

Химический состав порошков карбонильного железа в первую очередь обуславливается способом проведения процесса термического разложения $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Если этот процесс проводится в отсутствие аммиака, то частицы порошка, кроме элементарного железа, включают в себя карбиды и окислы железа, а также элементарный углерод. Если же процесс проводится в присутствии аммиака, то частицы порошка включают в себя карбиды, окислы и нитриды железа, но не содержат элементарного углерода. В то же время работы Бейшера [66] и наши исследования показали, что окись углерода, образующаяся при термическом разложении $\text{Fe}(\text{CO})_5$, всегда содержит примеси угольной кислоты, а также аммиака и водорода, если процесс ведется в присутствии аммиака.

Таким образом, термическое разложение пентакарбонила железа — это сложный химический процесс, в котором основная реакция, выражаемая уравнением



¹ Точнее, из α -феррита, т. е. из α -железа, в котором растворен углерод в количестве не более 0,1 %.

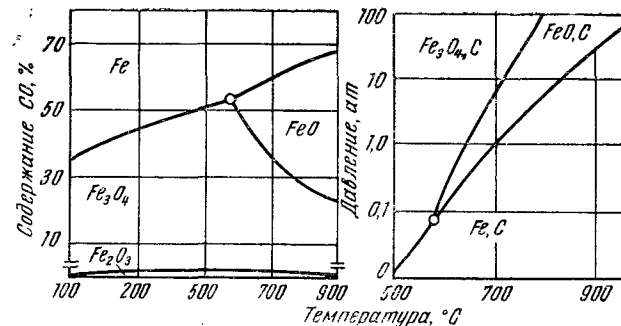


Рис. 18. Диаграммы состояния системы Fe—O—C

сопровождается рядом побочных реакций, протекающих в аппарате разложения между образующейся твердой фазой и окружающей газовой средой. Для детального изучения этого процесса, был проведен термодинамический анализ реакций, которые могут протекать в аппарате разложения пентакарбонила железа, с предварительным выяснением, какие именно окислы, карбиды и нитриды железа должны при этом образоваться [67].

Окислы железа. Процесс термического разложения пентакарбонила железа по уравнению (V-1) проводится в интервале температур 230—330 °C при атмосферном давлении. При этих условиях состав твердой фазы в системе Fe—O—C характеризуется диаграммами состояния, приведенными на рис. 18 [68].

Как видно из диаграмм, в реальных условиях карбонильного процесса из окислов железа может образоваться магнетит Fe_3O_4 . Образование окисла FeO здесь исключается, а образованием окисла Fe_2O_3 можно практически пренебречь.

Карбиды железа. Как показали исследования Д. В. Чернова и других авторов [68—71], углерод может образовать с железом твердые растворы переменной концентрации, а также карбиды железа, из которых хорошо изучен-

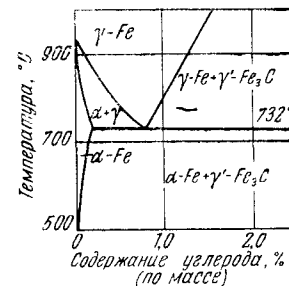


Рис. 19. Диаграмма состояния системы Fe—C

ным является цементит Fe_3C . В последние годы появились сообщения о существовании высших карбидов железа, имеющих формулы Fe_2C и FeC [71]. Наличие соединения Fe_2C сейчас уже твердо установлено, а сведения о FeC требуют подтверждения. Однако в современной диаграмме состояния $\text{Fe}-\text{C}$, которая приводится на рис. 19, фигурирует только карбид Fe_3C ; карбид же Fe_2C из-за малой возможности его образования даже при температурах свыше 500°C не учитывается [75].

Нитриды железа. В настоящее время твердо установлено лишь существование нитридов железа Fe_3N и Fe_2N . Однако рентгенограммы сплава железа с азотом показывают только присутствие Fe_4N . Линий, точно соответствующих параметрам Fe_2N , не обнаружено [72].

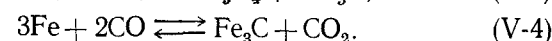
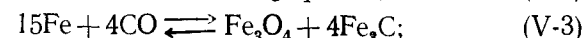
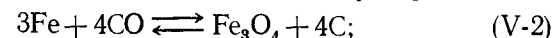
Диаграмма состояния системы $\text{Fe}-\text{N}$, приведенная на рис. 20, аналогична диаграмме состояния системы $\text{Fe}-\text{C}$, особенно в ее левой нижней части. Из диаграммы видно, что в реальных условиях карбонильного процесса возможно образование только нитрида железа Fe_4N .

В связи с изложенным при дальнейшем рассмотрении побочных реакций, которые могут протекать в аппарате разложения пентакарбонила железа между твердой и газообразной фазами, мы ограничимся реакциями с уча-

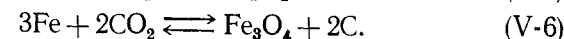
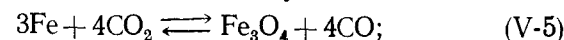
стием магнетита Fe_3O_4 , цементита Fe_3C и нитрида железа Fe_4N . Кроме того, мы рассмотрим побочные реакции, которые могут происходить в газообразной фазе в аппарате разложения.

Все указанные реакции удобно разбить на следующие группы:

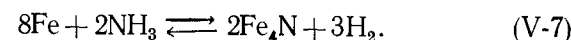
1. Взаимодействие железа с окисью углерода:



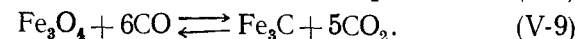
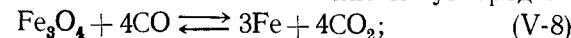
2. Взаимодействие железа с углекислотой:



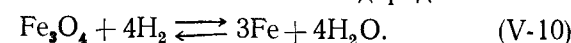
3. Взаимодействие железа с аммиаком:



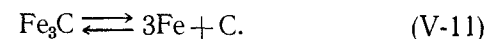
4. Взаимодействие магнетита с окисью углерода:



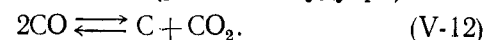
5. Взаимодействие магнетита с водородом:



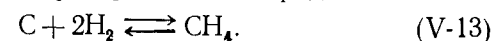
6. Распад цементита:



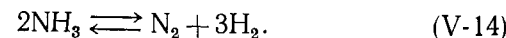
7. Распад окиси углерода (реакция Будуара):



8. Взаимодействие углерода с водородом:



9. Распад аммиака:



10. Взаимодействие окиси углерода с водородом:

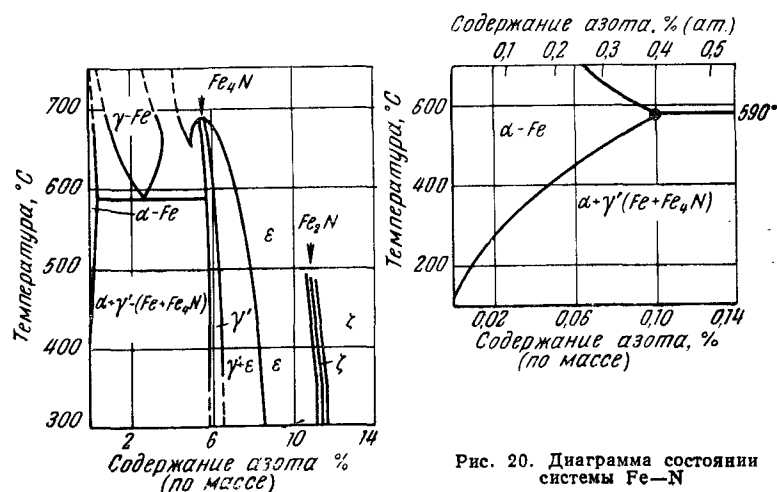
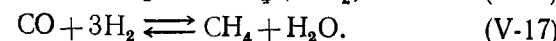
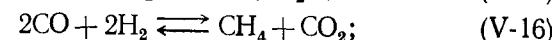
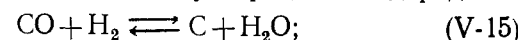
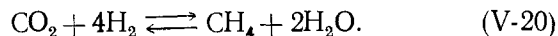
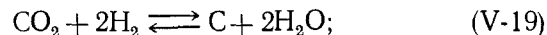
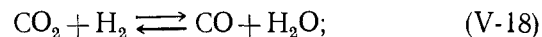


Рис. 20. Диаграмма состояния системы $\text{Fe}-\text{N}$

11. Взаимодействие углекислоты с водородом:



Как известно, термодинамическая возможность протекания любой химической реакции определяется изменением ее свободной энергии (ΔF°) при данной температуре. При этом реакции, протекающие с большой потерей свободной энергии, идут с большей глубиной превращения, чем реакции с меньшей потерей энергии [73, 74].

Так как изменение свободной энергии реакции связано с константой равновесия K_p соотношением

$$\Delta F^\circ = -T 4,576 \lg K_p,$$

то, определив ΔF° , мы можем легко найти и константу равновесия реакции при той же температуре [75].

Значения $\Delta F^\circ = f(T)$ для реакций вычисляли по уравнению

$$R 2,3 \lg K_p = -\frac{\Delta H_0^\circ}{T} + \Delta \Phi^*,$$

где ΔH_0° — изменение теплосодержания, равное $\Delta H_0^\circ = \sum \Delta H_0^\circ$ конечных веществ — $\sum \Delta H_0^\circ$ исходных веществ;

$\Delta \Phi^*$ — изменение потенциала, вычисленное аналогично изменению теплосодержания.

Для каждого из веществ потенциал равен:

$$\Phi^* = -\frac{F^\circ - H_0^\circ}{T}.$$

Его определяют методами статистической термодинамики по молекулярным данным для газообразных веществ и результатам калориметрических измерений теплоемкости для твердых и жидких веществ.

Величины теплосодержаний находили по справочнику Россини [76], величины потенциалов по справочнику Россини позднего года издания [77]. Значения потенциала для реакции (V-1) взяты из статьи Кинга и Липпинкотта [78].

Значения $\Delta F^\circ = f(T)$ для некоторых реакций рассчитывались нами также по формулам, взятым из работ

Келли [79], — реакции (V-3), (V-4), (V-7), а также Н. В. Лаврова и др. [57] — реакции (V-13), (V-15—V-20). Значения ΔF° для реакции распада аммиака (V-14) рассчитаны по данным Ларсона и Лоджа [80]. Значения ΔF° для реакции (V-9) получены путем комбинации значений ΔF° для реакций (V-3) и (V-4).

Результаты расчетов величин свободной энергии реакций в интервале температур 300—1500 °K изображены графически на рис. 21.

Оценивая полученные величины измерения свободной энергии рассмотренных реакций с учетом особенностей карбонильного процесса, мы можем сделать следующие выводы.

Основная реакция термического разложения пентакарбонила железа (V-1) в рабочем интервале температур 500—600 °K протекает с достаточной глубиной превращения, начиная примерно с температуры 520 °K (~250 °C), причем с дальнейшим повышением температуры глубина превращения увеличивается.

Из реакции взаимодействия железа с окисью углерода в интервале температур 500—600 °K с наибольшей глубиной превращения протекает реакция (V-3), приводящая к образованию магнетита и цементита. Эта реакция, по-видимому, является основным процессом, обуславливающим наличие в порошковом карбонильном железе связанных кислорода и углерода.

Реакция (V-2), в результате которой образуются магнетит и элементарный углерод, формально также протекает с большой глубиной превращения. Однако нетрудно видеть, что уравнение (V-2) является суммой учетверенного уравнения (V-12) и уравнения (V-5), т. е. оно выражает собой результирующий процесс распада окиси углерода (реакции Будуара) и окисления железа образовавшейся при этом углекислотой. Из них первая реакция в рассматриваемом интервале температур протекает достаточно глубоко, а вторая практически невозможна. Поэтому реакция (V-2) не отражает действительной картины взаимодействия железа с окисью углерода и не должна приниматься во внимание.

Уравнение реакции (V-4) также является (после сокращения коэффициентов) суммой уравнений (V-8) и (V-9), т. е. оно выражает собой результирующий процесс воздействия окиси углерода на железо и на образовав-

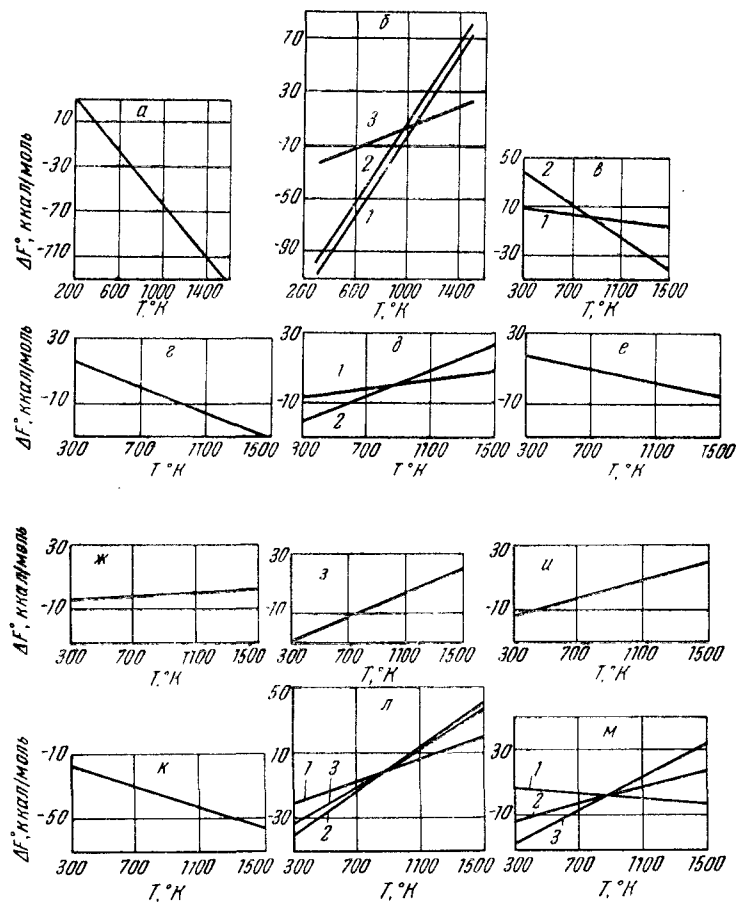


Рис. 21. Изменение свободной энергии $\Delta F^\circ = f(T)$ в интервале температур 300—1500 °K:
 а — для реакции термического разложения пентакарбонила железа (V-1); б — для реакций взаимодействия железа с окисью углерода: 1 — реакция (V-2); 2 — реакция (V-3); 3 — реакция (V-4); в — для реакций взаимодействия железа с окисью углерода: 1 — реакция (V-5); 2 — реакция (V-6); г — для реакции взаимодействия железа с аммиаком (V-7); д — для реакций взаимодействия магнетита с окисью углерода: 1 — реакция (V-8); 2 — реакция (V-9); е — для реакции взаимодействия магнетита с водородом (V-10); ж — для реакции распада цементита (V-11); з — для реакции распада окиси углерода (V-12); и — для реакции взаимодействия углерода с водородом (V-13); к — для реакции распада аммиака (V-14); л — для реакций взаимодействия углерода с водородом: 1 — реакция (V-15); 2 — реакция (V-16); 3 — реакция (V-17); м — для реакций взаимодействия двуокиси углерода с водородом: 1 — реакция (V-18); 2 — реакция (V-19); 3 — реакция (V-20)

шийся при этом магнетит. Из них первая реакция протекает с большей глубиной превращения, чем вторая. Поэтому реакция (V-9), по-видимому, протекает в действительности как дополнительный процесс, обуславливающий появление в порошковом карбонильном железе добавочных количеств цементита, а в газе разложения — примесей углекислоты.

Из реакций взаимодействия железа с углекислотой следует, как уже отмечалось, что в интервале температур 500—600 °K реакция (V-5), протекающая с образованием магнетита и окиси углерода, практически невозможна. Реакция (V-6), приводящая к образованию магнетита и элементарного углерода, формально протекает с большой глубиной превращения. Однако уравнение (V-6) является суммой удвоенного уравнения (V-12) и уравнения (V-5), поэтому, как и уравнение (V-2), оно не должно приниматься во внимание.

Таким образом, реакция взаимодействия железа с углекислотой в реальных условиях процесса термического разложения $\text{Fe}(\text{CO})_5$, по-видимому, не имеет места.

Согласно расчету реакция взаимодействия железа с аммиаком (V-7), приводящая к образованию нитрида Fe_4N и водорода, в рассматриваемых условиях процесса протекает с небольшой глубиной превращения. В действительности же порошковое карбонильное железо, полученное в присутствии аммиака, всегда содержит азот, связанный с металлом. Это указывает на то, что процесс воздействия аммиака на железо целиком не описывается уравнением (V-7) и в действительности протекает более сложно, например, как это указывает ряд авторов, с образованием карбонитридов железа. В дальнейшем изложении принимается, что взаимодействие железа с аммиаком протекает по уравнению (V-7).

Реакция (V-8), при которой образуются элементарное железо и углекислота, идет с малой глубиной превращения и может практически не приниматься во внимание.

Реакции взаимодействия магнетита с водородом (V-10) и распада цементита (V-11), приводящие к образованию элементарного железа и воды, а также элементарного углерода, протекают, особенно реакция (V-10), с малой глубиной превращения и могут не приниматься во внимание.

Реакция распада окиси углерода (V-12) в интервале температур 500—600 °К идет с большой глубиной превращения и, по-видимому, имеет место в действительности, когда процесс термического разложения пентакарбонила железа проводится в отсутствие аммиака. В этом случае реакция (V-12) обуславливает наличие в порошковом карбонильном железе элементарного углерода, а в газе разложения наряду с реакцией (V-9) — примеси углекислоты.

Реакция взаимодействия углерода с водородом (V-13), приводящая к образованию метана, хотя и протекает с заметной глубиной превращения, в реальных условиях процесса из-за малых количеств реагирующего водорода практически не должна приниматься во внимание.

Реакция распада аммиака (V-14) в интервале температур 500—600 °К проходит достаточно глубоко и имеет место в действительности, когда процесс термического разложения $\text{Fe}(\text{CO})_5$ проводится в присутствии аммиака. Эта реакция обуславливает появление в газе разложения примесей азота и водорода.

Реакции взаимодействия окиси углерода с водородом (V-15), (V-16) и (V-17), приводящие к образованию элементарного углерода и воды, метана и углекислоты или метана и воды, в реальных условиях процесса термического разложения карбонила протекают достаточно глубоко, причем глубина превращения для реакций (V-16) и (V-17) существенно выше, чем для реакции (V-15). По-видимому, реакции (V-16) и (V-17) имеют место в действительности, когда процесс термического разложения пентакарбонила железа проводится в присутствии аммиака, обуславливая наличие в газе разложения весьма небольших примесей метана и воды.

Из реакций взаимодействия углекислоты с водородом (V-18) — (V-20), приводящих к образованию воды и окиси углерода, элементарного углерода или метана в интервале температур 500—600 °К, реакции (V-18) и (V-19) протекают с небольшой глубиной превращения, а реакция (V-20) идет более глубоко. Однако ввиду незначительных концентраций углекислоты и водорода в газе разложения даже реакцией (V-20) практически можно пренебречь.

На основании изложенного можно предложить следующую наиболее достоверную схему реакций, протекаю-

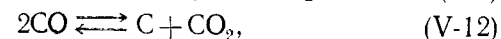
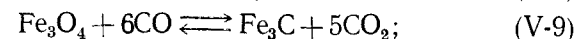
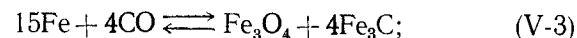
щих в аппарате термического разложения пентакарбонила железа:

1. Процесс проводится в отсутствие аммиака.

Протекает основная реакция



Наряду с ней идут побочные реакции между твердой и газообразной фазами:



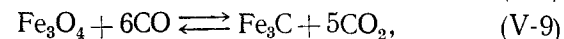
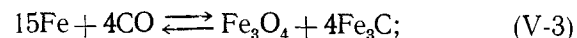
причем глубина превращения реакции (V-3) существенно выше, чем реакции (V-9). Эти побочные реакции обуславливают наличие в порошке карбонильного железа магнетита, цементита и элементарного углерода, а в газе разложения — примеси углекислоты.

2. Процесс проводится в присутствии аммиака.

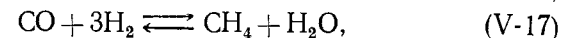
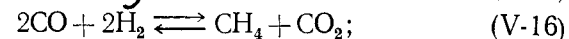
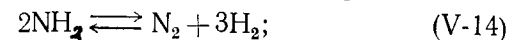
Протекает основная реакция



Наряду с ней идут побочные реакции между твердой и газообразной фазами:



а также побочные реакции в газообразной фазе:



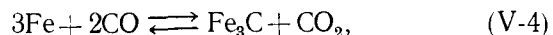
причем глубина превращения реакции (V-3) существенно выше, чем реакции (V-9), и реакции (V-14) существенно выше, чем реакций (V-16) и (V-17).

Эти побочные реакции обуславливают наличие в порошке карбонильного железа магнетита, цементита и связанного азота, а в газе разложения — примеси углекислоты, азота, водорода и небольших количеств метана и воды.

Описанная химическая схема процесса термического разложения пентакарбонила железа хорошо согласуется с известными экспериментальными данными по химическому составу карбонильного железа и газа разложения. Она подтверждается также рентгеноструктурными исследованиями В. Д. Крылова¹, который установил присутствие в частицах железа (в виде α -феррита с концентрацией растворенного углерода в количестве менее 0,1 %) карбида Fe_3C и γ -нитрида Fe_4N . Подробнее об этом исследовании будет сказано ниже.

2 Материальные соотношения в процессе термического разложения пентакарбонила железа и эмпирическая формула карбонильного железа

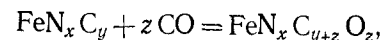
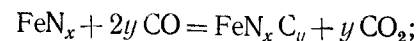
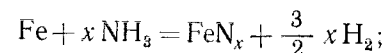
Приведенная выше химическая схема процесса термического разложения пентакарбонила железа позволяет рассмотреть материальные соотношения в этом процессе с учетом протекающих побочных реакций и, в частности, установить зависимость между составом получаемого порошка и составом реакционного газа. Поскольку на практике получение порошкового карбонильного железа почти всегда ведется в присутствии аммиака, рассмотрим именно этот процесс, имеющий основное значение для техники. Ранее отмечалось, что суммирование уравнений (V-3) и (V-9) после сокращения коэффициентов приводит к уравнению



которое выражает собой результирующий процесс воздействия окиси углерода на железо и образовавшийся при этом магнетит.

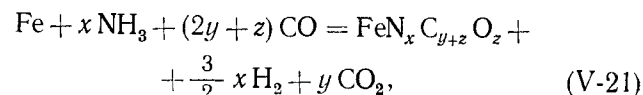
Поэтому можно считать, что течение реакции (V-7) обуславливает наличие в порошке карбонильного железа всего количества связанного азота и части водорода в газовой среде, течение реакции (V-4) — наличие в порошке основной части связанного углерода и всей уголекислоты в газовой среде, течение реакции (V-3) — наличие в порошке добавочного количества связанного углерода и всего количества связанного кислорода.

Исходя из реакций (V-7), (V-14) и (V-3), можно выразить условно (в расчете на один атом железа) процесс воздействия газовой среды на образующееся элементарное железо следующими уравнениями:



где x, y, z — неизвестные пока коэффициенты.

Суммируя эти уравнения, получим зависимость



которая выражает собой результирующий процесс воздействия газовой среды в аппарате разложения на образующееся элементарное железо. При этом выражение



может рассматриваться как некая эмпирическая формула порошкового карбонильного железа. На основании ее масса карбонильного железа, образующегося при разложении 1 моля $\text{Fe}(\text{CO})_5$, будет равна:

$$G' = 55,84 + 14x + 12(y + z) + 16z, \quad (\text{V-23})$$

где цифрами обозначены атомные массы соответственно железа, азота, углерода и кислорода.

Обозначим содержание элементарного железа, азота, углерода и кислорода в порошке карбонильного железа соответственно буквами f, n, c, k [% (по массе)].

Тогда:

$$n = \frac{14x}{55,84 + 14x + 12(y + z) + 16z} \cdot 100; \quad (\text{V-24a})$$

$$c = \frac{12(y + z)}{55,84 + 14x + 12(y + z) + 16z} \cdot 100; \quad (\text{V-24б})$$

$$k = \frac{16z}{55,84 + 14x + 12(y + z) + 16z} \cdot 100. \quad (\text{V-24в})$$

¹ См. сноску на стр. 86.

Решая эту систему уравнений относительно x , y , z , получим:

$$x = \frac{55,84n}{14f}; \quad (V-25a)$$

$$y = \frac{55,82c}{12f} - \frac{55,84k}{16f}; \quad (V-25б)$$

$$z = \frac{55,84k}{16f}. \quad (V-25в)$$

При этом уравнение (V-23) можно переписать в виде:

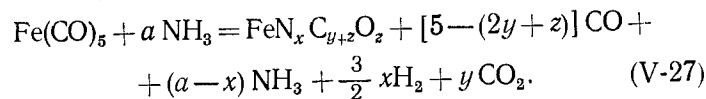
$$G' = \frac{5584}{f} = \frac{5584}{100 - (n + c + k)}. \quad (V-26)$$

Найденные зависимости (V-22) и (V-25а, б, в) позволяют установить эмпирическую формулу порошкового карбонильного железа, полученного при определенных условиях ведения процесса разложения $\text{Fe}(\text{CO})_5$ на основании данных химического анализа порошка на содержание азота, кислорода и углерода. В свою очередь эмпирическая формула карбонильного железа дает возможность рассчитать количество примесей нитрида железа, магнетита и цементита, находящихся в порошке, и тем самым глубже раскрыть природу этого материала, а также выявить взаимозависимость химического состава и электромагнитных свойств его. Соответствующие расчеты приведены в гл. VI после рассмотрения различных вариантов технологического режима получения порошков.

Что же касается уравнения (V-26), то оно является необходимым при расчетах точного материального баланса процесса термического разложения $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

Рассмотрим теперь материальные соотношения для газовой среды.

Если обозначить через a количество молей аммиака, подаваемых в аппарат разложения на 1 моль пентакарбонила железа, то из уравнений (V-1) и (V-21) получим общее уравнение процесса образования карбонильного железа в присутствии аммиака с учетом побочных реакций, протекающих между твердой и газообразной фазами:



Отсюда определим объемы компонентов газа, образовавшегося при разложении 1 моля $\text{Fe}(\text{CO})_5$, без учета побочных реакций, протекающих в газообразной фазе:

$$W_{\text{CO}} = 22,4 [5 - (2y + z)] = \frac{112f - 208c + 78k}{f}; \quad (V-28a)$$

$$W_{\text{NH}_3} = 22,1 (a - x) = \frac{22,1af - 88n}{f}; \quad (V-28б)$$

$$W_{\text{H}_2} = \frac{3}{2} \cdot 22,4x = \frac{134n}{f}; \quad (V-28в)$$

$$W_{\text{CO}_2} = 22,25y = \frac{104c - 78k}{f}, \quad (V-28г)$$

где 22,4; 22,1; 22,4; 22,5 — объемы 1 моля соответственно окиси углерода, аммиака, водорода и угольной кислоты при нормальных условиях. Общий объем газа на 1 моль разложившегося пентакарбонила железа составит

$$W_{\text{общ}} = 112 + 22,1a - \frac{104c - 46n}{f}. \quad (V-29)$$

Соответственно состав газа будет выражаться, % (объемн.):

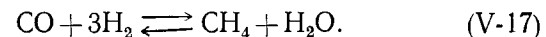
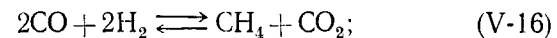
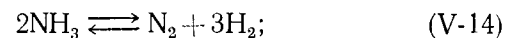
$$\vartheta_{\text{CO}} = \frac{112f - 208c + 78k}{112f + 22,1af - 104c + 46n} \cdot 100; \quad (V-30a)$$

$$\vartheta_{\text{NH}_3} = \frac{22,1af - 88n}{112f + 22,1af - 104c + 46n} \cdot 100; \quad (V-30б)$$

$$\vartheta_{\text{H}_2} = \frac{134n}{112f + 22,1af - 104c + 46n} \cdot 100; \quad (V-30в)$$

$$\vartheta_{\text{CO}_2} = \frac{104c - 78k}{112f + 22,1af - 104c + 46n} \cdot 100. \quad (V-30г)$$

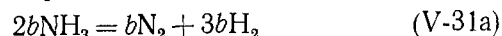
Согласно приведенной выше химической схеме процесса разложения пентакарбонила железа в рассматриваемом случае возможно еще протекание следующих побочных реакций в газообразной фазе:



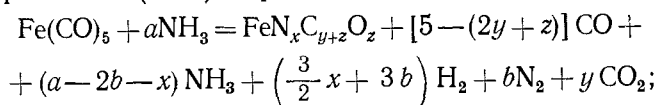
Поэтому в полученные выше зависимости (V-28) — (V-30) необходимо внести поправки, учитывающие по

крайней мере реакцию диссоциации аммиака (V-14), которая согласно экспериментальным данным всегда имеет место в реальных условиях процесса термического разложения.

Обозначим через $2b$ количество молей аммиака, диссоциирующих в аппарате разложения; тогда:



и уравнение (V-27) перепишется в виде:



соответственно уравнения (V-28б) и (V-28в) выразятся:

$$W'_{\text{NH}_3} = 22,1(a - 2b - x) = \frac{22,1af - 44,2bf - 88,1n}{f}; \quad (\text{V-31б})$$

$$W'_{\text{H}_2} = \frac{3}{2} \cdot 22,4x + 8b = \frac{152,2n + 3bf}{f}. \quad (\text{V-31в})$$

Кроме того, в газе в результате диссоциации аммиака появится b молей азота, занимающего объем:

$$W'_{\text{N}_2} = 22,4b. \quad (\text{V-31г})$$

Тогда общий объем газа на 1 моль разложившегося пентакарбонила железа составит:

$$W'_{\text{общ}} = W_{\text{CO}} + W'_{\text{NH}_3} + W'_{\text{H}_2} + W_{\text{CO}_2} + W'_{\text{N}_2} = 112 + 22,1a - \\ - 18,8b - \frac{104c - 64,1n}{f}. \quad (\text{V-32})$$

Соответственно состав газа будет выражаться, % (объемн.):

$$\vartheta'_{\text{CO}} = \frac{112f - 208c + 78k}{112f + 22,1af - 18,8bf - 104c + 64,1n} \cdot 100; \quad (\text{V-33a})$$

$$\vartheta'_{\text{NH}_3} = \frac{22,1af - 44,2bf - 88,1n}{112f + 22,1af - 18,8bf - 104c + 64,1n} \cdot 100; \quad (\text{V-33б})$$

$$\vartheta'_{\text{H}_2} = \frac{152,2n + 3bf}{112f + 22,1af - 18,8bf - 104c + 64,1n} \cdot 100; \quad (\text{V-33в})$$

$$\vartheta'_{\text{CO}_2} = \frac{104c - 78k}{112f + 22,1af - 18,8bf - 104c + 64,1n} \cdot 100; \quad (\text{V-33г})$$

$$\vartheta'_{\text{N}_2} = \frac{22,2bf}{112f + 22,1af - 18,8bf - 104c + 64,1n} \cdot 100. \quad (\text{V-33д})$$

Что касается поправок, учитывающих течение в газовой фазе побочных реакций (V-16) и (V-17), то они вследствие своей незначительной величины могут не приниматься во внимание.

Полученные уравнения позволяют производить детальные расчеты материального баланса процесса термического разложения пентакарбонила железа в присутствии аммиака и определять состав газа в аппарате разложения.

3 Кинетические данные процесса термического разложения пентакарбонила железа

Процесс термического разложения пентакарбонила железа является реакцией, протекающей при постоянном давлении с выделением из газовой фазы твердого дискретного материала и сопровождающейся пятикратным увеличением объема газа. Поскольку согласно изложенному в гл. III этот процесс является реакцией, обратной синтезу пентакарбонила железа, при рассмотрении его кинетических характеристик важно выяснить степень этой обратимости.

Как отмечалось, термическое разложение пентакарбонила железа проводится на практике при температуре выше 280°C и атмосферном давлении. Из рассмотрения рис. 21, а следует, что для указанных условий величина свободной энергии ΔF^0 прямой реакции составляет более 12 ккал/моль, т. е. синтез пентакарбонила железа в этих условиях практически невозможен. Таким образом, термическое разложение пентакарбонила железа можно рассматривать как необратимую реакцию первого порядка, протекающую в потоке. Согласно Г. М. Панченкову, константа скорости такой реакции выражается уравнением [81]

$$k = n_0 \frac{RT}{pV} [(\beta - 1) \ln(1 - x) + \beta x], \quad (\text{V-34})$$

где n_0 — число молей $\text{Fe}(\text{CO})_5$, поступающих в реакционную зону аппарата разложения в единицу времени (моль/сек);

R — универсальная газовая постоянная, кал/(моль·град);

p — общее давление газа в аппарате разложения, атм;

V — объем аппарата, м^3 ;

x — количество прореагировавшего $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в долях от исходного количества;

$\beta = 1 - \Sigma n/n_0 x$ [Σn — сумма стехиометрических коэффициентов реакции разложения $\text{Fe}(\text{CO})_5$, равная 6].

Для исследования кинетики процесса термического разложения пентакарбонила железа это уравнение удобно переписать в следующем виде:

$$n_0 x = -\frac{\beta-1}{\beta} n_0 \ln(1-x) + K, \quad (\text{V-35})$$

где $K = k \frac{pV}{RT\beta}$

Тогда уравнение (V-35) в координатах

$$y = n_0 x;$$

$$z = -n_0 \ln(1-x)$$

при постоянной температуре выражается прямой линией, соответствующей зависимости для реакций первого порядка. Численное значение величины β находится графически (по тангенсу угла наклона прямой) или аналитически из равенства $\beta = 1 - \Sigma n/n_0 x$ (рис. 22).

В уравнении (V-35) все величины известны, за исключением n_0 и x , которые должны находиться экспериментально. Для этого необходимо провести несколько серий опытов по разложению пентакарбонила железа при постоянной температуре, меняя в каждой серии подачу карбонила (n_0) и определяя количество прореагировавшего вещества (x). Определив затем величины констант скорости реакции при разных температурах, можно вычислить энергию активации процесса [82] и получить таким образом его основные кинетические характеристики.

Описанная методика, поскольку установлена необратимость реакции термического разложения пентакарбонила железа, является достаточно надежной и может применяться при экспериментальном исследовании кинетики этого процесса в потоке. К сожалению, та-

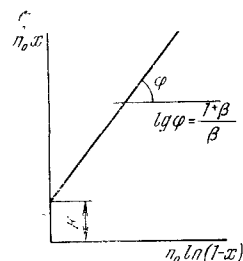


Рис. 22. Графический метод определения коэффициента β

кие исследования до последнего времени не проводились. Лишь в 1965 г. Карлтоном и Окслеем была экспериментально изучена кинетика гетерогенного разложения пентакарбонила железа в вакууме на поверхности нагретой стальной нити [83]. Результаты исследований Карлтона и Окслея приведены в табл. 15.

Таблица 15

Данные по кинетике гетерогенного разложения пентакарбонила железа на проволоке

Номер опыта	Температура нити, °C	Давление в реакторе, мм вод. ст.	Скорость нанесения покрытия, г/(ч·см ²)	Число Рейнольдса Re
1	150	1	0,120	21
2	130	20	0,034	64
3*	150	20	0,016	20
4	200	20	0,630	9
5	200	208	0,900	200
6	250	32	2,660	166

* Газом-разбавителем служила окись углерода в количестве 55% (объемн.). Остальные опыты проведены без разбавления.

Таблица 16

Константы скорости и адсорбции процесса разложения пентакарбонила железа

Температура, °C	$K_0 \cdot K_a$	K_a , 1/мм вод. ст.	K_f , 1/мм вод. ст.	Устойчивое отклонение, %
150	0,29	0,25	1,28	28
200	9,30	0,16	0,27	46
250	7,80	0,18	0,04	46

Авторы пришли к выводу, что при температурах 130—150 °C процесс разложения определяется в основном химическими факторами. При 200 °C начинает проявляться примерно равноценное влияние физических факторов, т. е. диффузии, а при 250 °C процесс определяется в основном закономерностями диффузии. Это характеризует графиком, приведенным на рис. 23. Как видно из рисунка, скорость разложения пентакарбонила железа r меняется гораздо интенсивнее при низких температурах, чем при

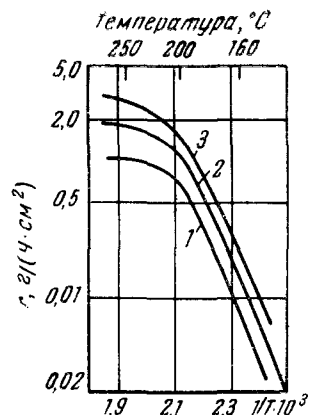


Рис. 23. Зависимость скорости разложения $\text{Fe}(\text{CO})_5$ от температуры и числа Рейнольдса при постоянном давлении:
1 — $Re = 10$; 2 — $Re = 55$;
3 — $Re = 200$

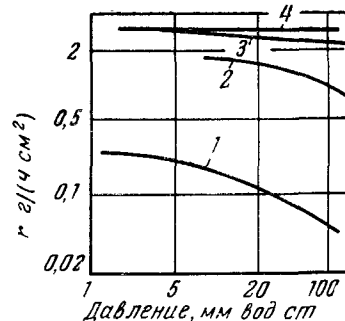


Рис. 24. Влияние давления на скорость разложения $\text{Fe}(\text{CO})_5$ при различных температурах и постоянном потоке ($Re = 200$):
1 — 150 °C; 2 — 200 °C; 3 — 225 °C;
4 — 250 °C

высоких, для самых различных скоростей потока, соответствующих числам Рейнольдса 10, 55 и 200. Кроме того, при низких температурах на скорость процесса разложения начинает влиять и давление (рис. 24). Влияние газа-разбавителя на процесс разложения карбонила показано на рис. 25. Как видно из рис. 24, окись углерода сильно уменьшает скорость процесса разложения и при 150, и при 200, и при 250 °C. Разбавление же паров пентакарбонила гелием и аргоном существенно уменьшает скорость реакции лишь при 200 и 250 °C.

Реакцию термического разложения пентакарбонила железа на поверхности необходимо рассматривать как процесс, обусловленный главным образом массопередачей. При этом скорость разложения карбонила при условии определяющего влияния диффузии будет равна [83]:

$$r = A k_m \Delta y \quad \text{г/(ч·см}^2\text{)}, \quad (\text{V-36})$$

где A — атомная масса железа, равная 55,85 г/г-атом;
 k_m — коэффициент массопереноса, моль/(см²·ч);
 Δy — потенциал диффузии;

$$\Delta y = 0,25 \ln \frac{p + 4p_a}{p + 4p_{ai}},$$

где p — общее давление в системе, мм вод. ст.;
 p_a — парциальное давление $\text{Fe}(\text{CO})_5$, мм вод. ст.;
 p_{ai} — парциальное давление $\text{Fe}(\text{CO})_5$ на поверхности раздела, мм вод. ст.

Уравнение (V-36) можно решить для парциального давления на поверхности раздела p_{ai} с использованием экспериментально определенной скорости отложения. Наиболее хорошо данным Карлтона и Окслея соответствует уравнение скорости реакции, проходящей на поверхности:

$$r = \frac{K_0 K_a (p_{ai} - p_{ri}^5 / K_{eq})}{[1 + K_a p_{ai} + K_r p_{ri} + K_i p_{ii}]^n} \quad \text{г/(ч·см}^2\text{)}, \quad (\text{V-37})$$

где K_0 — константа скорости, г/(ч·см²);
 K_a — константа адсорбции $\text{Fe}(\text{CO})_5$, 1/мм вод. ст.;
 p_{ri} — парциальное давление CO на поверхности раздела, мм вод. ст.;
 K_{eq} — константа равновесия процесса разложения $\text{Fe}(\text{CO})_5$;
 K_r — константа адсорбции CO, 1/мм вод. ст.;
 K_i — константа адсорбции инертных газов, 1/мм вод. ст.;
 p_{ii} — парциальное давление инертных газов на поверхности раздела, мм вод. ст.;

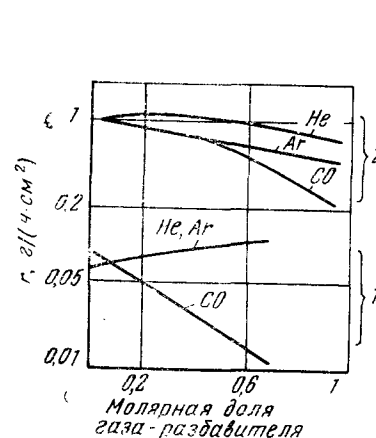


Рис. 25. Влияние газа-разбавителя на скорость разложения $\text{Fe}(\text{CO})_5$ при постоянном давлении:
1 — 150 °C; $Re = 20$; 2 — 200 — 250 °C; $Re = 15$

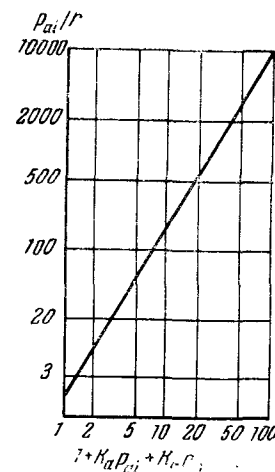


Рис. 26. Экспериментальные кинетические данные, характеризующие уравнение (V-37)

n — экспонента, характеризующая число адсорбированных молекул и другие факторы.

Лучшие расчетные результаты получаются при $n = 1,6 \div 2,0$.

На рис. 26 приводятся экспериментальные данные, характеризующие уравнение (V-37) при температуре 150 °C и $n = 1,8$. Аналогичные данные можно получить также при температурах 200 и 250 °C. Различные константы уравнения (V-37), переписанного в виде:

$$r = \frac{K_0 K_a p_{ai}}{(1 + K_a p_{ai} + K_r p_{ri})^{1,8}} \quad z/(ч \cdot см^2), \quad (V-38)$$

приведены в табл. 16.

Выделяя в уравнении (V-38) значения кинетических коэффициентов констант, равных:

$$k_0 = \frac{K_0}{e^{-E_0/RT}}; \quad k_a = \frac{K_a}{e^{-E_a/RT}}; \quad k_r = \frac{K_r}{e^{-E_r/RT}},$$

получим следующее выражение:

$$r = \frac{k_0 k_a \exp^{-E_0/RT} \exp^{E_a/RT} (p_{ai} - p_{ri}/K_{eq})}{(1 + k_a \exp^{E_a/RT} p_{ai} + k_r \exp^{E_r/RT} p_{ri})^{1,8}}, \quad (V-39)$$

где k_0 — коэффициент константы скорости реакции, $z/(ч \cdot см^2)$;

k_a — коэффициент константы адсорбции $Fe(CO)_5$, $1/мм вод. ст.$;

k_r — коэффициент константы адсорбции CO , $1/мм вод. ст.$;

E_0 — энергия активации, $кал/моль$;

E_a — энергия адсорбции $Fe(CO)_5$, $кал/моль$;

E_r — энергия адсорбции CO , $кал/моль$.

Полученные Карлтоном и Окслеем значения коэффициентов констант и энергий скорости и адсорбции равны:

$$k_0 = 2,7 \cdot 10^{10} \quad z/(ч \cdot см^2);$$

$$k_a = 1,2 \cdot 10^{-3} \frac{1}{мм вод. ст.}; \quad k_r = 1 \cdot 10^{-11} \frac{1}{мм вод. ст.}$$

$$E_0 = 20,2 \text{ кал/моль}; \quad E_a = 4,8 \text{ кал/моль};$$

$$E_r = 21,5 \text{ кал/моль}.$$

Величина энергии адсорбции $Fe(CO)_5$, равная 4,8 $кал/моль$, указывает на то, что при гетерогенном

разложении пентакарбонила железа действительно происходит физическая адсорбция Ван-дер-Ваальса. Однако имеется и процесс хемсорбции, поскольку $E_r = 21,5 \text{ кал/моль}$. Анализ уравнения (V-39) объясняет также отрицательную роль давления на протекание процесса разложения, поскольку величина давления входит в знаменатель приблизительно во второй, а в числитель в первой степени.

4 Кристаллическая структура частиц порошкового карбонильного железа

Циклический механизм образования частиц карбонильного железа, обусловленный характером движения частиц порошка в аппарате разложения, препятствует образованию монокристаллических частиц. Образующиеся кристаллиты покрываются пленкой продуктов побочных реакций, так что образующиеся в последующем на поверхности частиц кристаллиты железа не могут принять кристаллографическую ориентацию соседних кристаллов. Поэтому частица растет по всем направлениям равномерно, приобретая шарообразную форму. Циклический механизм роста частиц порошка приводит к созданию в них «луковичной» структуры (27, а). Количество слоев в частицах порошка связано с числом повторяющихся проходов частицами реакционной зоны, находящейся в верхней части аппарата разложения.

Обычно при образовании семи — девяти слоев масса частицы порошка начинает превышать подъемную силу конвекционного потока газа, вследствие чего частица выходит из циркуляционного цикла и вместе с газом удаляется из аппарата.

Наряду со сферическими частицами в порошке карбонильного железа часто встречаются конгломераты, образованные из двух, трех и более частиц (рис. 27, б).

При исследовании внутреннего строения частиц карбонильного железа А. А. Петровой были обнаружены также частицы, не имеющие луковичного строения (рис. 27, в) [65].

По данным А. Э. Фриденберг [64] порошки, полученные в условиях сильного подогрева низа аппарата разложения, содержат увеличенное количество примесей и имеют частицы главным образом с нарушенным луковичным строением.

Порошки карбонильного железа, полученные без добавки аммиака, как правило, имеют большое количество частиц с внутренними трещинами, а также содержат осколки сферических частиц (рис. 27, *г*). Очень своеобразной модификацией карбонильного железа является так называемая «железная вата», получаемая при повышении температуры в аппарате разложения более 340—350 °С. Как показывают электронномикрофотографии этого материала (рис. 28) волокна «железной ваты» состоят из сросшихся между собой сферических частиц железа размером 0,3—0,2 мкм.

Фазовый состав частиц карбонильного железа, а также различные стороны их атомнокристаллической структуры

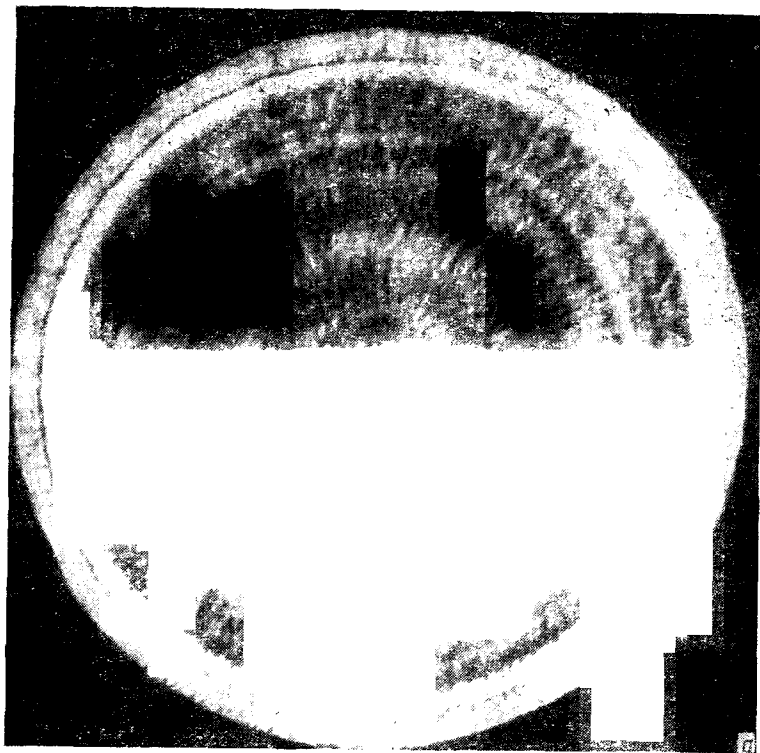
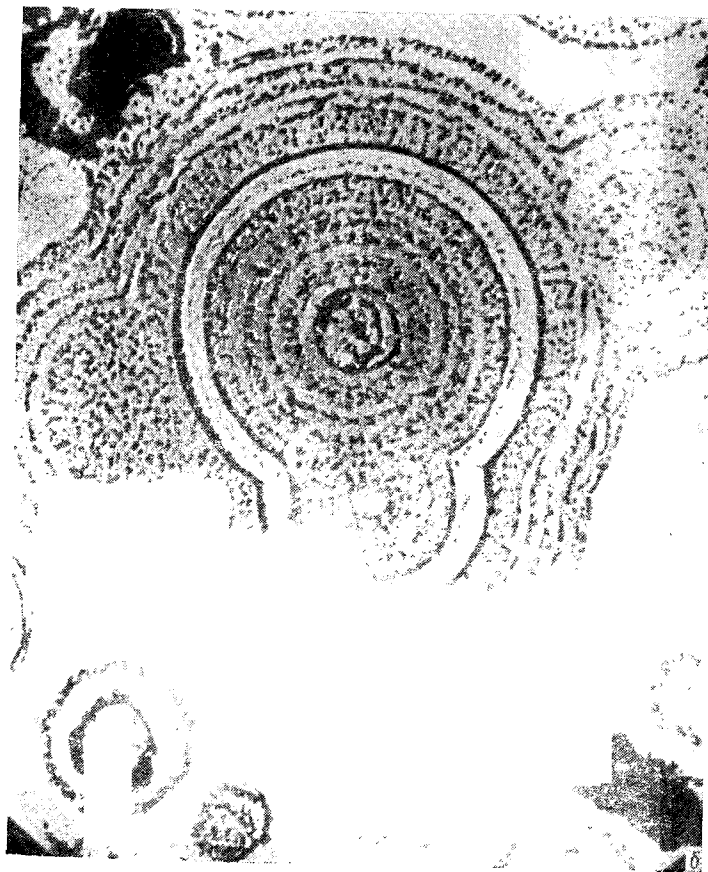


Рис. 27. Различные модификации частиц карбонильного железа: *а* — сферическая частица с правильно чередующимися слоями;

были исследованы с помощью рентгеноструктурных методов. Для исследователей оказалась неожиданной высокая твердость частиц, достигающая 850 кг/мм², т. е. твердость, соответствующая закаленной мартенситной стали. Такая высокая твердость частиц карбонильного железа объяснялась рядом авторов тем, что природа атомнокристаллической структуры частиц порошка одинакова с природой закаленной на аустенит и затем низко отпущенной стали. Представление об аустенитно-мартенситной природе атомнокристаллической структуры частиц карбо-

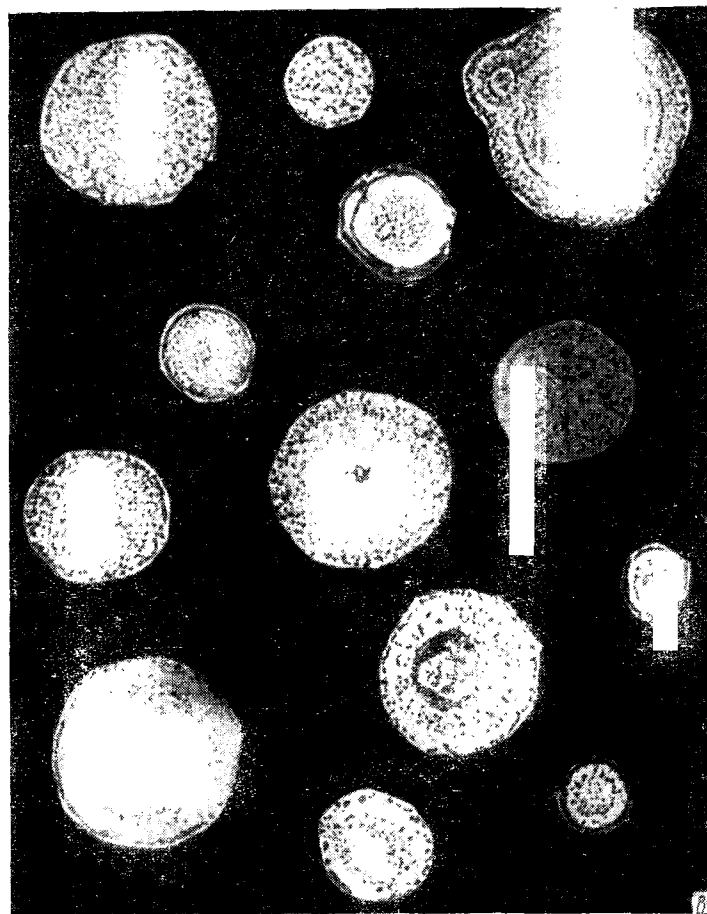


б — конгломерированная частица;

6*

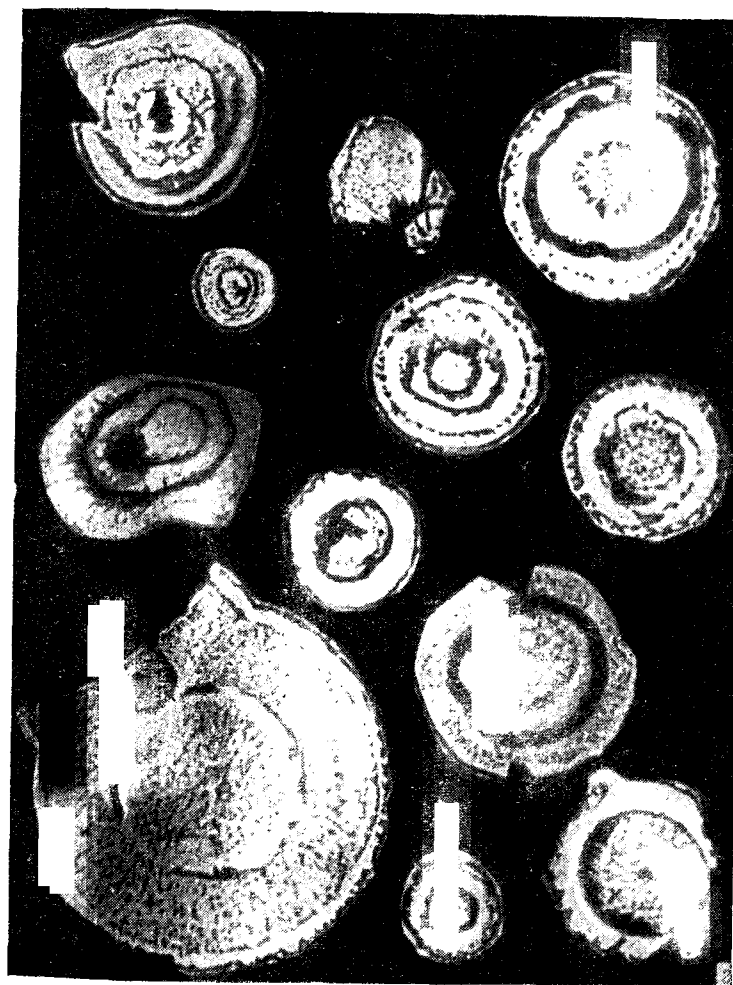
нильного железа является весьма важным с точки зрения возможности сознательного изменения электромагнитных свойств порошка карбонильного железа и поэтому рассматриваются нами ниже.

Пфайль [85] считает, что высокая твердость частиц карбонильного железа, а также большое содержание в них связанного углерода свидетельствует об их мартенситной структуре. На идентичность структуры карбо-



а — частицы карбонильного железа, не имеющие «луковичных» слоев;

нильного железа и закаленной на мартенсит низкоуглеродистой стали указывает, по мнению Пфайля, и сходство рентгенограмм этих материалов: в том и другом случаях линии рентгенограмм размыты. Учитывая, что размытие линий рентгенограмм может быть вызвано особенностями



б — осколки частиц и частицы с внутренними трещинами



Рис. 28. Нитевидные «усы» карбонильного железа («железная вата»)

тонкой кристаллической структуры, Пфайль считает, что подтверждением мартенситной структуры частиц карбонильного железа является присутствие на некоторых рентгенограммах карбонильного железа слабых линий, соответствующих гранецентрированной решетке аустенита. В силу этого, по мнению Пфайля, можно полагать, что несмотря на низкую температуру образования частиц карбонильного железа, последние имеют первоначальную аустенитную структуру, переходящую затем в мартенситную при охлаждении частиц до комнатной температуры.

Руксби также полагает, что частицы карбонильного железа имеют мартенситную структуру¹. Автор показывает, что нагрев порошка при 350 °С приводит к образованию смеси из неискаженной решетки феррита и цемента Fe_3C . Джек подвергал термической обработке порошок карбонильного железа в течение 40 суток при 120 °С и в течение 8 и 24 суток при 250 °С. При этом он на-

блюдал карбидные превращения, подобные превращениям, происходящим в третьей стадии отпуска закаленной на мартенсит стали. Автор обнаружил, что отражения ($hk0$) цемента были сильными и неразмытыми, а отражения (hkl) являлись слабыми и размытыми, либо совсем не наблюдались. Это указывало на пластинчатую форму кристалликов цемента, ориентированных параллельно плоскости (001) решетки феррита. Не анализируя причины расширения линий рентгенограмм, Джек объясняет размытие этих линий малой величиной кристалликов и искажением кристаллической решетки карбонильного железа.

Аналогичное объяснение причины размытия рентгеновских линий рентгенограмм карбонильного железа приведено в работе Тейлора.

В патенте ГДР¹ указывается, что в решетку карбонильного железа внедрены атомы углерода и азота и что концентрация этих примесей атомов в твердом растворе внедрения определяет знак и величину температурного коэффициента магнитной проницаемости карбонильного железа. Не проводя структурных исследований, авторы этой работы указывают, что кристаллическая решетка карбонильного железа соответствует решетке кубического β -мартенсита.

В работе Кохендорфера и других¹ с помощью метода гармонического анализа линий рентгенограмм было показано, что размытие линий обусловлено малыми размерами блоков и искажениями кристаллической решетки карбонильного железа. Газзаро и др. установили, что интенсивность линий с высокими порядками отражения ослаблена по сравнению с интенсивностью линий рентгенограмм отожженного карбонильного железа. Подобное ослабление интенсивности линий авторы работы отнесли за счет неучета доли интенсивности, приходящейся на «хвосты» кривой распределения интенсивности вдоль интерференции.

Таким образом, ряд авторов, исследовавших структуру карбонильного железа, предположили, что она идентична структуре закаленной на мартенсит стали. Это предположение основывалось на следующих фактах:

1) высокой твердости частиц карбонильного железа;

¹ Крылов В. Д. Атомнокристаллическая структура ферромагнитных порошков карбонильного железа. Диссертация. Петро-заводский госуниверситет, 1963.

¹ Патент (ГДР) № Л. Ц. 306, 1957.

2) наличии на рентгенограммах карбонильного железа слабых линий, соответствующих линиям решетки аустенита;

3) сильном размытии линий рентгенограмм, подобном размытию линий малоуглеродистой или низкоотпущенной стали и

4) образовании пластинчатых кристалликов цементита при отжиге карбонильного железа.

Однако перечисленные факторы недостаточны для утверждения сходства обеих структур. К тому же все они могут быть объяснены и с другой точки зрения.

В. Д. Крылов провел подробное рентгеновское исследование структуры карбонильного железа, чтобы выяснить ее связь с электромагнитными параметрами и сходство или отличие структуры карбонильного железа от структуры закаленной стали. Ниже мы излагаем результаты этого исследования.

Рентгенодифрактометрические съемки по точкам с использованием сцинтилляционного детектора показали, что независимо от количества содержащегося в порошках углерода и азота интерференционные линии образцов сдвинуты на одинаковую величину в сторону меньших углов по сравнению с углами интерференций чистого α -железа. Параметр элементарной ячейки карбонильного железа оказался равным $2,8636 \text{ кХ}$, т. е. превышающим на $0,003 \text{ кХ}$ параметр ячейки α -железа.

Сдвиг линии (200) в сторону меньших углов θ указывал на отсутствие тетрагональности решетки карбонильного железа, ибо в случае соответствия структур карбонильного железа и низкоотпущенной стали решетка карбонильного железа должна была бы быть тетрагональной и размытый дублет отражений (200) и (002) сдвинут в сторону больших углов.

Увеличение параметра решетки карбонильного железа на $0,003 \text{ кХ}$ указывает на то, что частицы карбонильного железа содержат не чистое α -железо, а твердый раствор углерода в решетке железа с концентрацией углерода приблизительно $0,1 \%$ (по массе), не зависящей от общего количества углерода в частицах порошка.

Тот факт, что частицы карбонильного железа состоят не из чистого α -железа, а из α -феррита, указывает на возможность температурно-временного старения карбонильного железа, связанного с выделением атомов угле-

рода из его решетки, и температурно-временной зависимости, обусловленной этим явлением, электромагнитных порошков карбонильного железа.

На рис. 29 приведена температурная зависимость изменения параметра a решетки карбонильного железа при часовом отжиге образцов в вакууме.

Из общего количества связанного углерода [до 1% (по массе)], имеющегося в порошках, в твердый раствор входит лишь $0,1 \%$. Возможно, оставшая часть углерода связана с железом в карбидной фазе. Однако линии карбидной фазы железа на рентгенограммах исходных и отожженных до 250°C порошков отсутствуют. Очевидно, что отсутствие интерференций карбида железа на рентгенограммах порошков карбонильного железа связано с высокой дисперсностью кристалликов карбидной фазы.

Интересно отметить, что на рентгенограммах порошков, отожженных в вакууме при $100\text{--}150^\circ\text{C}$, в области малых углов появляется достаточно хорошо заметное размытое галло, указывающее на образование в порошках при этих температурах рентгеноаморфной фазы. При температуре отжига порошков 250°C галло исчезает и на рентгенограммах порошков, которые были отожжены при 300°C , появляются интерференции карбида железа Fe_3C .

Не исключено, что подобное изменение дифракционной картины на рентгенограммах отожженных порошков может указывать на вероятность того факта, что в аппарате разложения в присутствии паров аммиака углерод связывается с железом не в фазе Fe_3C , а в высокодисперсной фазе Fe_2C . При $100\text{--}150^\circ\text{C}$ начинается коагуляция частиц этой фазы до размеров, дающих рентгеноаморфную дифракционную картину. При $250\text{--}300^\circ\text{C}$ можно предположить протекание реакции $\text{Fe}_2\text{C} + \text{Fe} = \text{Fe}_3\text{C}$, приводящей к исчезновению рентгеноаморфного галло и появлению линий цементита. Подобные превращения при

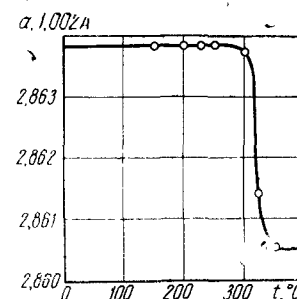


Рис. 29. Изменение параметра кристаллической решетки карбонильного железа в зависимости от температуры его отжига

этих же температурах были отмечены при отжиге в вакууме железных порошков, предварительно обработанных парами СО.

Анализ интенсивности линий цементита Fe_3C , образующегося при отжиге карбонильных порошков при 300°C , их размытие и набор индексов отражений показывают, что аналогичные кристаллики цементита образуются в закаленной стали при температурах ее отпуска лишь порядка $500\text{--}600^\circ\text{C}$.

На рентгенограммах некоторых порошков карбонильного железа кроме размытых линий, соответствующих отражениям решетки α -железа, присутствуют весьма слабые и размытые линии, которые выявляются лишь при съемке образцов в монохроматическом излучении. Индексирование этих слабых линий показало, что они соответствуют отражениям от плоскостей решетки с гранецентрированной ячейкой. По-видимому, подобные отражения, принадлежащие фазе с гранецентрированной ячейкой и близкие по положению к линиям аустенита и были отнесены Пфайлем и другими исследователями к линиям аустенитной фазы.

Однако отжиг порошков не приводит к исчезновению линий фазы с гранецентрированной ячейкой, как это следовало бы ожидать для аустенитных отражений. Наоборот, при температуре отжига порошков 300°C и выше эти отражения становятся более интенсивными, их размытие снимается: появляются линии (311) и (222), ранее незаметные.

Расчет линий фазы с гранецентрированной ячейкой показывает, что эти линии обусловлены наличием в порошках карбонильного железа не аустенита, а нитрида железа $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$.

Вероятно, что образование карбидной фазы и твердого раствора углерода в решетке α -железа может происходить за счет диффузии углерода в решетку железа. Диффузионный механизм образования этих фаз подтверждается тем фактом, что если процесс разложения $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и кристаллизации частиц карбонильного железа происходит в отсутствии паров аммиака, то карбидная фаза и α -феррит в порошках отсутствуют. Углерод же находится в частицах порошков в виде графита. Известно, однако, что в присутствии атомов азота скорость диффузии углерода в железо резко возрастает.

Слоистое «луковичное» строение частиц порошка отображает картину распределения фаз по сечению части: концентрические слои α -феррита (светлые слои) чередуются со слоями из смеси карбидной и нитридной фаз (темные слои).

Интерференционные линии α -феррита на рентгенограммах порошка карбонильного железа весьма сильно размыты. Гармонический анализ распределения интенсивности по ширине размытых линий показал, что блоки когерентного рассеяния рентгеновских лучей α -феррита весьма малы ($D \sim 60^\circ\text{C}$), а кристаллическая решетка α -феррита имеет весьма большие значения микродеформаций ($\epsilon \approx 5 \cdot 10^{-3}$).

На рис. 30 приведены температурные зависимости изменения величин D и ϵ при часовом отжиге порошков в вакууме. Видно, что температура начала уменьшения микродеформаций решетки α -феррита совпадает с началом карбидных превращений ($\sim 250^\circ\text{C}$), интенсивный же рост блоков начинается при температурах, соответствующих окончанию коагуляции кристалликов цементита и выделению углерода из твердого раствора.

В этом же температурном интервале происходят интересные изменения интегральных интенсивностей отражений α -феррита. Эти изменения не связаны с изменением характеристической дебаевской температуры в процессе отжига порошков, поскольку проведенный предварительный анализ показал ее равенство для неотожженного и отожженного при 400°C порошков карбонильного железа.

Температурная зависимость среднеквадратичных сдвигов атомов железа из положений равновесия (статические искажения решетки), вычисленных из отношения интегральных интенсивностей линий карбонильного железа и эталона приведена на рис. 31. Как видно из рисунка, в интервале температур отжига $250\text{--}300^\circ\text{C}$ наблюдается аномальное увеличение статических искажений. При

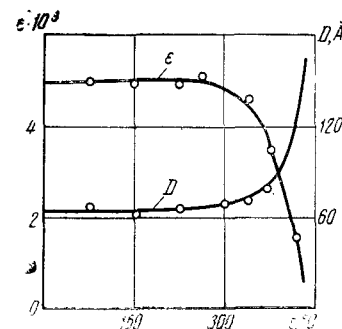


Рис. 30. Изменение размеров блоков D и микродеформаций решетки α -железа в зависимости от температуры его отжига

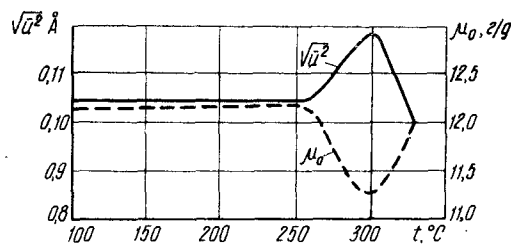


Рис. 31. Зависимость $\sqrt{\bar{u}^2}$ и μ_0 от температуры отжига для карбонильного железа

температуре отжига выше 300 °C статические искажения решетки быстро снимаются.

Таким образом, в области температур 250—300 °C в порошках карбонильного железа происходят тесно связанные между собой структурные превращения: коагуляция карбидной фазы, уменьшение микродеформаций и рост статических искажений; при 300 °C и выше образование относительно крупных кристаллов цементита Fe_3C , выделение углерода из решетки α -феррита, рост блоков и снятие статических искажений.

Очевидно, что наличие микроискажений и статических искажений в кристаллической решетке порошков карбонильного железа связано в основном с образованием карбидной фазы при формировании частиц карбонильного железа. Можно предположить, что кристаллическая решетка карбидной фазы Fe_3C не обособлена от кристаллической решетки α -феррита, а когерентно связана с ней. Разница в кристаллографических параметрах решеток α -феррита и карбида железа когерентной сопряженности должна приводить к искажению кристаллической решетки α -феррита.

В процессе отжига частиц карбида, начиная с 250 °C когерентная сопряженность решеток α -феррита и карбида нарушается, что приводит к уменьшению микронапряжений в решетке α -феррита. Однако этот же процесс, приводящий к обособлению карбидных частиц, приводит к созданию дисперсионных искажений, приводящих к увеличению статических сдвигов атомов железа. Достоверность наличия и аномального изменения статических искажений решетки α -феррита подтверждается сопоставлением изменения статических искажений и магнитной прони-

цаемости карбонильного железа, происходящих при отжиге последнего.

Сопоставление кривых зависимостей $\sqrt{\bar{u}^2} = f(T)$ и $\mu_0 = f'(T)$ приведенное на рис. 31, отчетливо указывает на одинаковую закономерность в изменении этих величин. Представленные на рисунке экспериментальные кривые соответствуют теоретически выведенной [87] связи между величиной искажений кристаллической решетки и величиной начальной магнитной проницаемости ферромагнетика μ_0

$$\mu_0 - 1 = \frac{8\pi I_s^2}{9\lambda_s \sigma}, \quad (V-40)$$

где I_s — намагниченность насыщения;

λ_s — константа магнитоупругости насыщения;

σ — искажения кристаллической решетки, обусловленные статическими сдвигами атомов.

Интенсивность коагуляции карбидов и нитридов при температурах отжига карбонильного железа 300 °C и выше приводит к быстрому снятию когерентных и дисперсионных искажений. При этих же температурах обработки происходит также и удаление растворенного углерода, на что указывает резкое уменьшение параметра решетки карбонильного железа.

Карбидные превращения в карбонильном железе, начиная с отжига при 250 °C, внешне сходны с карбидными превращениями в конце третьей стадии отпуска закаленной стали. Однако эти превращения в карбонильном железе начинаются и проходят при более низкой температуре и гораздо интенсивнее, чем у закаленных сталей. У закаленных сталей снятие когерентных и дисперсионных искажений решетки происходит при температуре отпуска порядка 400 °C, а формирование карбидной фазы Fe_3C , дающей отчетливые рентгеновские отражения при 500—600 °C. В карбонильном же железе снятие искажений и формирование крупных кристаллов Fe_3C , аналогичных карбиду, образуемому при отпуске закаленной стали при 600 °C, заканчивается в области температур 300—325 °C.

Отсутствие роста блоков до температуры отжига, при которой начинается коагуляция карбидов и нитридов железа, объясняется, по-видимому, наличием по границам блоков карбонильного железа изолирующей прослойки

из высокодисперсных кристалликов карбида и нитрида железа. Расположенные по границам блоков карбиды и нитриды препятствуют их передвижению, т. е. сдерживают рост блоков. Это видно из выражения для свободной энергии атомов на границах кристаллических блоков, учитывающего влияние примесных включений:

$$\Delta F' = k \sigma V \left(\frac{1}{r} - \frac{\rho}{r_0} \right),$$

где k — постоянная;
 σ — поверхностная энергия блока;
 r — радиус кривизны границы блока;
 r_0 — радиус примесного включения;
 ρ — объемная концентрация включения;
 V — объем 1 атома металла.

Это выражение можно записать в виде

$$\Delta F' = \Delta F - M,$$

где ΔF — относится к упругой или поверхностной энергии;

M — энергетический член, связанный с наличием включений и их дисперсностью.

В случае порошков карбонильного железа быстрый рост кристалликов карбидной и нитридной фаз, происходящий при отжиге порошков при температурах выше 300 °С, соответствует быстрому уменьшению величины M и росту вследствие этого величины $\Delta F'$, что и приводит к быстрому росту блоков.

Следует, по всей вероятности, считать, что высокая твердость частиц карбонильного железа, сравнимая с твердостью закаленной на мартенсит стали, обусловливается малыми размерами кристаллических блоков, искаженностью их решетки и наличием на границах блоков твердых и высокодисперсных кристалликов карбида и нитрида железа.

Одним из основных требований, предъявляемых к магнитодиэлектрикам на основе карбонильного железа, является требование стабильности электромагнитных свойств в широком интервале температур. Температурно-временная стабильность электромагнитных свойств карбонильного железа прямо связана с температурно-временной стабильностью его атомнокристаллической структуры.

Кинетика уменьшения микродеформаций кристаллической решетки карбонильного железа при его отжиге описывается уравнением [86]:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 e^{-k_\varepsilon \tau},$$

где ε_0 — микродеформация кристаллической решетки до отжига;

k_ε — постоянная, характеризующая скорость изменения микродеформаций;

τ — время температурного воздействия.

Величина k_ε описывается уравнением

$$k_\varepsilon = K_\varepsilon e^{-Q_\varepsilon/RT},$$

где Q_ε — энергия активации снятия искажений, равная для порошков карбонильного железа 55000 ккал/г·атом;

K_ε — предэкспоненциальный множитель, равный $1,5 \cdot 10^{19}$.

Расчет показал, что в районе температур 300 °С уже в течение секундных интервалов времени происходят быстрые изменения микродеформаций решетки.

Резкая зависимость ε от температуры и времени ее воздействия на порошки карбонильного железа приводят к следующим выводам:

1. поскольку температуры разложения паров $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и формирование частиц порошков карбонильного железа соответствуют температурам быстрого изменения микродеформаций кристаллической решетки карбонильного железа, то для получения воспроизводимых по электромагнитным свойствам порошков температурный режим аппарата разложения должен быть жестко стабильным;

2. порошки, полученные при более высоких температурах, должны иметь меньшие искажения кристаллической решетки;

3. поскольку величина частиц связана прямой зависимостью со временем их пребывания в реакторе, искажения кристаллической решетки частиц карбонильного железа связаны обратной зависимостью с величиной частиц.

Исследования показали правильность этих выводов.

Кинетика роста блоков при отжиге карбонильного железа описывается аналогичными уравнениями, однако значения величин энергии активации Q_D и предэкспо-

ненициального множителя k_D оказались значительно меньшими ($Q_D = 47000$ ккал/г·атом; $k_D = 4 \cdot 10^{15}$), чем Q_e и k_e .

Подсчет времени, необходимого для увеличения размеров блоков на различную степень при отжиге порошков карбонильного железа, показывает, что продолжительность отжига в этом случае увеличивается в несколько раз по сравнению со временем отжига, изменяющим микродеформации решетки в такой же степени.

Однако следует учесть возможность управления размерами блоков кристаллической решетки частиц карбонильного железа путем подбора температурного режима реактора (в области температур $>300^\circ\text{C}$), ибо, как показали исследования, такая характеристика, как размер блоков, связана прямой зависимостью с величиной потерь на вихревые токи.

5 Анализ физических процессов в аппарате разложения пентакарбонила железа

Подача карбонила в паровой фазе

Физическая картина явлений, происходящих в аппарате термического разложения пентакарбонила железа при подаче последнего в паровой фазе, заключается в следующем.

Поступающие в верхнюю часть аппарата пары карбонила вначале смешиваются с аммиаком и нагретой окисью углерода, которой заполнен аппарат. Обладая температурным порогом термораспада $110\text{—}140^\circ\text{C}$, пары карбонила в результате контакта с нагретой газовой смесью частично претерпевают термическое разложение с выделением атомарного железа и окиси углерода. Близко расположенные атомы железа ассоциируются, образуя зародыши кристаллов, которые представляют собой микрочастицы сферической формы, соответствующей минимуму свободной энергии. На поверхности зародышей в результате притока к ним тепла из окружающей газовой среды постепенно проходит термический распад остающейся основной части паров пентакарбонила железа. Образующиеся при этом сферические частицы карбонильного железа взвешены в реакционном газе и перемещаются вместе с ним по всему объему аппарата разложения.

Наряду с термическим распадом паров карбонила на поверхности формирующихся частиц карбонильного железа при их перемещении в аппарате разложения протекают рассмотренные выше побочные реакции между газообразной и твердой фазами, приводящие к образованию магнетита, цементита и нитрида железа. По ряду причин (миграция частиц в аппарате, переменный подвод тепла к частицам и др.) эти побочные реакции для основной массы частиц протекают, чередуясь с термическим распадом карбонила, в результате чего частицы карбонильного железа приобретают луковичное строение.

В нижней части аппарата разложения процесс термического распада пентакарбонила железа и сопутствующие ему побочные реакции заканчиваются, и полученный порошок вместе с газом удаляется из аппарата.

Поскольку скорость движения реакционного газа со взвешенными в нем частицами в аппарате разложения мала, а подвод тепла, необходимого для проведения термического распада пентакарбонила железа, осуществляется через наружную стенку аппарата, в нем имеет место режим свободной конвекции, характеризующийся наличием восходящих токов газа вдоль стенок. Эти конвекционные токи обеспечивают привод тепла от нагретых стенок аппарата разложения к реакционному газу, а также вызывают интенсивную циркуляцию газа в объеме аппарата и связанную с ней миграцию формирующихся частиц карбонильного железа. Такая миграция существенно увеличивает фактическое время пребывания частиц в аппарате разложения и, следовательно, приводит к их добавочному укрупнению.

С целью получения необходимых для современной радиотехники высокодисперсных порошков карбонильного железа требуется по возможности сократить время пребывания формирующихся частиц в аппарате разложения. При обычно принятом технологическом оформлении процесса этого можно в некоторой степени достигнуть путем создания падающего температурного режима по высоте аппарата разложения [22] или разбавлением паров пентакарбонила железа на входе в аппарат окисью углерода [24]. Оба технологических приема позволяют достигнуть существенного увеличения дисперсности получаемого порошка и, следовательно, повышения его качества.

Подача карбонила в жидкой фазе

Радикальное решение задачи получения наиболее дисперсных порошков карбонильного железа (с размером частиц 1—2 мкм) достигается подачей в аппарат разложения распыленного капельно-жидкого пентакарбонила железа. Физическая картина явлений, происходящих в аппарате разложения, при таком оформлении процесса несколько видоизменяется и заключается в следующем.

Жидкий карбонил распыляется при помощи специальной форсунки в свободном объеме аппарата разложения до микрокапельного состояния. Вступая в контакт с нагретой газовой смесью, капельно-жидкий карбонил испаряется и пары его смешиваются с газом, заполняющим аппарат. После этого проходят, как это было описано выше, процессы образования зародышей железа и формирования частиц карбонильного железа.

Отличительной особенностью такого оформления процесса является существенное увеличение в аппарате разложения объема зоны, в которой происходит образование зародышей железа, поскольку в данном случае эта зона включает в себя процессы распыления карбонила, его испарения и смешения паров с газовой средой. В результате этого существенно уменьшается зона формирования частиц, а следовательно, и фактическое время их пребывания в аппарате.

Используя описанный метод, удастся получить наиболее дисперсные порошки карбонильного железа, которые ранее получались только в результате вторичного процесса — газового фракционирования полидисперсных порошков с выделением их наиболее тонкой фракции.

Основные физические процессы, происходящие при разложении пентакарбонила железа

Условное деление объема аппарата разложения пентакарбонила железа на рабочие зоны для обоих вариантов оформления процесса приводится на рис. 32.

Рассмотрим кратко основные физические процессы, характерные для указанных двух вариантов разложения пентакарбонила железа. К ним относятся:

1) распыление карбонила железа на капли (первичное распыление) и дробление их до микроразмеров (вторичное распыление);

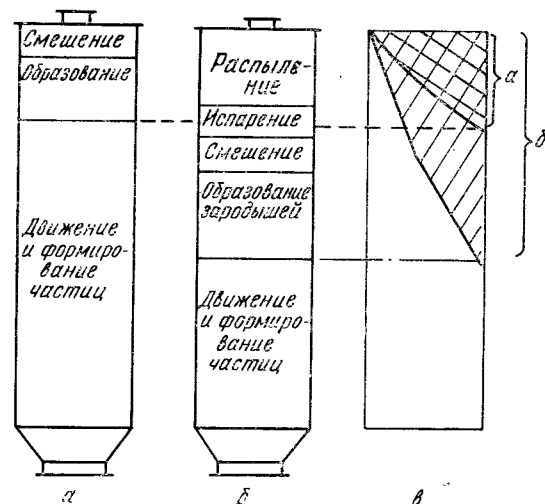


Рис. 32. Сравнение двух методов получения порошков карбонильного железа: а — рабочие зоны в аппарате разложения при введении карбонила в паровой фазе; б — рабочие зоны в аппарате разложения при введении карбонила в жидкой фазе (с помощью форсунки); в — глубина зон образования зародышей для обоих методов

- 2) испарение микрокапель карбонила железа;
- 3) смешение паров карбонила железа с реакционным газом в аппарате разложения;
- 4) движение частиц карбонильного железа в аппарате разложения.

Очевидно, что первые два процесса относятся лишь ко второму варианту разложения, а последние два — являются общими для обоих вариантов.

Распыление пентакарбонила железа а. Диспергирование пентакарбонила железа в капельно-жидкой фазе целесообразно осуществлять с помощью механических центробежных форсунок тангенциального или шнекового типа, действие которых заключается в следующем.

Жидкий карбонил под постоянным напором вводится в цилиндрическую камеру форсунки (рис. 33) по касательной к ее внутренней стенке через отверстие с радиусом $r_{вх}$. Внутри камеры струя жидкого карбонила закручивается под действием центробежных сил от стенок. По мере приближения жидкости к оси форсунки

скорость ее w_n будет увеличиваться, а давление p падать (до величины, равной давлению в аппарате разложения); поэтому центральная часть форсунки не может быть заполнена карбонилем, а в ней будет находиться газовый вихрь с давлением, равным давлению в аппарате разложения. Осевая часть выходного сопла форсунки также остается свободной от карбонила, вследствие чего из сопла в аппарате разложения будет выбрасываться пленка в виде полого конуса.

Секундный расход карбонила, выбрасываемого в виде пленки из форсунки, определяется по формуле [88]

$$G = \mu F \sqrt{2g \frac{\Delta p}{\gamma}}, \quad (V-41)$$

где μ — коэффициент расхода;

F — сечение сопла, m^2 ;

g — ускорение земного притяжения, m/sec^2 ;

Δp — перепад давления на входе и выходе, $кг/мм^2$;

γ — плотность карбонила, $кг/м^3$.

Для определения коэффициента расхода μ , учитывающего сужение струи карбонила и другие факторы, вначале определяется требуемый угол распыления 2α , зависящий от геометрической характеристики форсунки A . Затем по другому графику находится μ (рис. 34).

Как показывает опытная проверка, формула (V-41) в основном правильно описывает процесс распыления

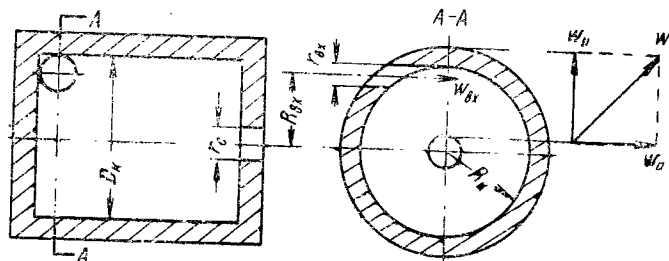


Рис. 33. Схема форсунки тангенциального типа;

D_k — внутренний диаметр камеры форсунки; r_c — радиус выходного сопла; $R_{вх}$ — расстояние от оси форсунки до оси входного сечения; R_k — внутренний радиус камеры форсунки; $w_{вх}$, w_n , w_a , w — скорости движения жидкости на входе, внутри камеры, вертикальная и горизонтальная составляющие скорости

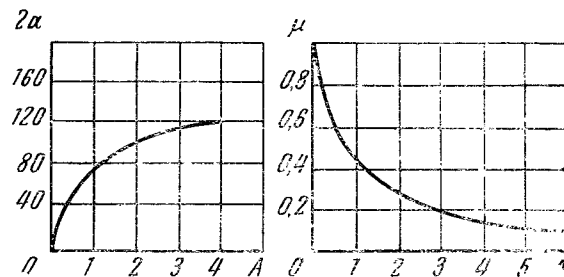


Рис. 34. Зависимость угла распыла 2α и коэффициента расхода μ от геометрической характеристики форсунки

карбонила центробежной форсункой. При необходимости более тщательного расчета можно учесть также и вязкостные характеристики по известным эмпирическим формулам [89, 90, 92]. Рассмотренные зависимости позволяют рассчитать процесс образования жидкой пленки пентакарбонила железа в центробежной форсунке для каждого конкретного случая.

Под действием ряда сил (подробно рассмотренных в теориях распада струи Релея [91, 92], Вебера [91], Томотика [93] и Треша [94]) пленка с кольцевым сечением, выбрасываемая из сопла форсунки в свободный объем аппарата разложения, претерпевает возмущения, в результате которых начинает распадаться на капли (первичный распыл). При дальнейшем движении вниз наступает момент, когда сила сопротивления среды превышает силы инерции. В результате этого каждая капля сплющивается, приобретая форму диска, а возникающие при этом деформации внутри капли превращают ее в тело с тонкой оболочкой, которая разрывается, образуется спектр микрокапель высокой дисперсности (вторичное распыление) [89, 91, 95]. Длина волны, приводящей к распаду пленки пентакарбонила железа на капли, согласно Релею [92], определяется из формулы

$$\lambda = 4,5 \cdot 2r_c \text{ м.} \quad (V-42)$$

Вебер [91] следующим образом определял время распада струи на первичные капли:

$$\theta = \tau \sqrt{\frac{\sigma}{\rho r_c^3}}, \quad (V-43)$$

где θ — безразмерное время распада;
 τ — время распада, сек;
 σ — поверхностное натяжение, кГ/м ;
 ρ — плотность карбонила, кг/м^3 ;
 r_c — радиус сопла, м.

Для случая распыления жидкого пентакарбонила железа применимы также эмпирические, или критериальные, уравнения, полученные разными авторами [89, 91, 96].

Толщину пленки жидкого пентакарбонила железа удобнее всего рассчитывать по уравнению Н. И. Новикова [96]

$$\delta = \sqrt[3]{\frac{\sigma r_{\text{вх}}^4}{4\rho R_k^2}}, \quad (\text{V-44})$$

где p — давление перед входом в форсунку, кГ/мм^2 ;
 R_k — внутренний радиус форсунки, м.

Длину нераспавшейся части струи можно определить по уравнению

$$L = \frac{1,7}{2r_c} We (Re \cdot 10^{-4})^{-\frac{5}{8}}, \quad (\text{V-45})$$

где We — критерий Вебера;

Re — критерий Рейнольдса.

Для определения размеров капель, образующихся при первичном распылении, можно пользоваться формулами Н. И. Новикова [96] и Тайлера [97]. Несмотря на то что они по-разному оценивают зависимость размера капель от геометрических размеров форсунки, расчеты, проведенные по этим формулам, дают идентичные результаты.

Формула Новикова:

$$d_{\text{cp}} = 3\delta = 3\sqrt[3]{\frac{\sigma r_{\text{вх}}^4}{4\rho R_k^2}}. \quad (\text{V-46})$$

Формула Тайлера:

$$d_{\text{max}} = 2r_c \sqrt[3]{\frac{1,5\lambda}{2r_c}}. \quad (\text{V-47})$$

Как уже отмечалось выше, процесс распыления не останавливается на образовании капель. При превышении силами сопротивления сил инерции наступает режим распада капли (вторичное распыление). Критериальное урав-

нение распада, применимое и для случая распада жидкого карбонила, записывается в виде:

$$K'' = \frac{\rho_{\text{газ}} \omega^2 d_{\text{cp}}}{\sigma} \approx \frac{\rho_{\text{газ}}}{2\rho} We^{\frac{4}{3}}. \quad (\text{V-48})$$

Согласно работам М. С. Волинского [95], при $K'' = 10,7$ начинается раздвоение капли, а при $K'' = 14$ — полный ее распад. Экспериментальные данные [91] показывают, что распад капли (вторичное распыление) возникает при $We \sqrt{r_c} \geq 6,22$. При этом уравнение распада капли запишется в виде:

$$We = 150 Z^{-0,087}, \quad (\text{V-49})$$

где Z — критерий Онезорге.

На рис. 35 приводятся фотографии процесса вторичного распыления — распада отдельной капли [89]. Здесь ясно видна деформация капли до формы, напоминающей диск, и превращение ее в тело с тонкой оболочкой, разрыв которой приводит к образованию спектра микрокапель высокой дисперсности. Как показывает расчет, размер микрокапель пентакарбонила железа составляет $5 \cdot 10^{-5}$ см. Взвесь таких частиц жидкости по своим свойствам близка к туманам. Максимальный диаметр микрокапель, образующихся в результате вторичного распыливания, подсчитывается по формуле (V-48), если принять $K'' = 14$ (режим полного распада).

Приведенные зависимости позволяют рассчитать для случая распыления пентакарбонила железа в аппарате разложения толщину жидкой пленки, длину нераспавшейся части струи на капли, время распада струи на капли и определить средний диаметр капель, получаемых в результате первичного и вторичного распыления.

Испарение микрокапель пентакарбонила железа. В результате контакта с нагретой газовой средой в аппарате разложения микрокапли пентакарбонила железа, образующиеся при распыливании, подвергаются интенсивному прогреву и испарению. Скорость этих процессов зависит главным образом от размеров капель и скорости их движения относительно окружающего газа.

Согласно экспериментальным данным [98], период прогрева жидкости до температуры газовой среды для капли размером 20 мкм равен $0,6 \cdot 10^{-3}$ сек, а для капли раз-

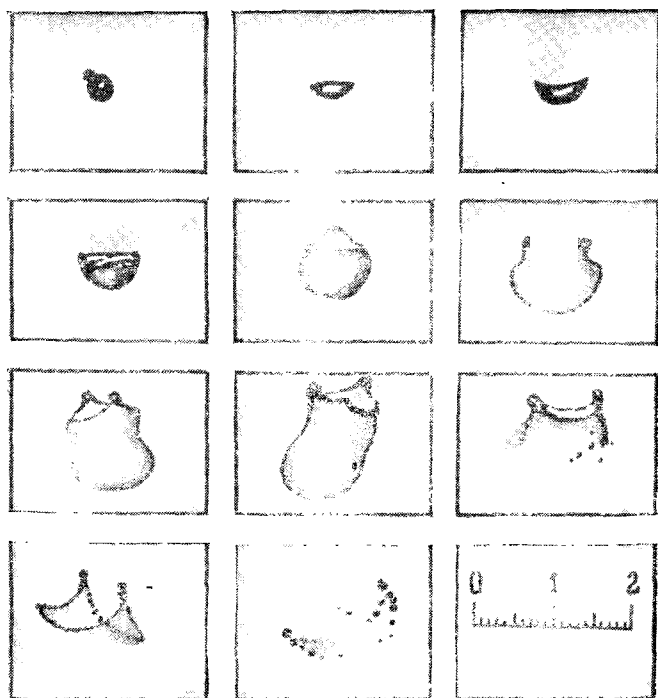


Рис. 35. Распад капли (вторичное распыливание)

мером 10 мкм $0,2 \cdot 10^{-3}$ сек. Скорость испарения пентакарбонила железа может быть при этом подсчитана по уравнению Байтрона [99—101]:

$$-\frac{dv}{d\tau} = 1,13 \cdot 10^{-4} d_{cp} (1 + 301 \sqrt{d_{cp}}), \quad (V-50)$$

где d_{cp} — средний диаметр капли, м.

Время полного испарения капли может быть определено из формулы [103]

$$\tau = \frac{d_{cp}^2 \rho}{8 D_p^M \rho_k}, \quad (V-51)$$

где ρ — плотность карбонила, кг/м³;

D_p^M — коэффициент массопроводности газовой смеси, причем $D_p^M = D_p \frac{M}{RT}$, где D_p — коэффициент

диффузии, отнесенный к разности концентрации паров и жидкости, м²/сек;

p_k — давление паров на поверхности капли, мм рт. ст.

Следует отметить, что приведенные выше зависимости для процесса испарения капель пентакарбонила железа являются в известной мере приближенными. Однако они позволяют произвести ориентировочный расчет объема зоны испарения диспергированного карбонила в аппарате разложения.

Смешение паров пентакарбонила железа с газом в аппарате разложения. Пары пентакарбонила железа, поступающие вместе с аммиаком в аппарат разложения, смешиваются там с окисью углерода и образуют реакционную газовую смесь. Время, необходимое для образования такой смеси, определяет размеры зоны смешения аппарата. Для первого варианта разложения (подача в аппарат паров карбонила) процесс смешения протекает в какой-то мере параллельно с химическими процессами и завершается на небольшом отрезке высоты аппарата. Для второго варианта разложения (подача в аппарат капельно-жидкого карбонила) процесс смешения происходит на значительно большем отрезке высоты аппарата, так как капли карбонила из форсунки забрасываются сравнительно далеко.

Известно, что смешение газов и паров происходит в результате диффузии мельчайших объемов (микродиффузия) или на границе больших объемов (макродиффузия) [102].

Согласно работам Д. А. Франк-Каменецкого, при микродиффузии происходит смешение молекулярных объемов газов и паров, причем размер таких объемов меньше масштаба турбулентности. Время смешения газов и паров при этом равно:

$$\tau = \frac{\delta^2}{D_p}, \quad (V-52)$$

где δ — средний размер объемов, м³;

D_p — коэффициент диффузии, м²/сек.

В случае макродиффузии, как это имеет место при поступлении в аппарат разложения паров пентакарбонила железа, размеры объемов больше масштабов турбулент-

ности, и смешения будут происходить посредством турбулентной диффузии:

$$\tau' = \frac{\delta^2}{A_T}, \quad (V-53)$$

где A_T — коэффициент турбулентного обмена, $м^2/сек$.

Следует отметить, что поскольку расчеты процесса смешения газов и паров разработаны далеко недостаточно, определение времени смешения по формулам (V-52) и (V-53) должно рассматриваться как весьма ориентировочное.

Движение частиц карбонильного железа в аппарате разложения. Характер движения частиц карбонильного железа, а следовательно, и время пребывания их в аппарате разложения в значительной мере определяют процесс формирования частиц и свойства получаемого порошка. Однако дать исчерпывающий математический анализ скорости движения частиц в условиях процесса термического разложения $Fe(CO)_5$ весьма затруднительно из-за сложности происходящих здесь явлений. Формирующаяся частица железа движется в аппарате разложения сверху вниз относительно стенок аппарата в потоке реакционного газа. Вместе с тем частица движется в том же направлении относительно окружающего ее газа, осаждаясь под действием силы тяжести. Кроме того, в периферийных зонах аппарата на частицу воздействует противоположно направленная сила сопротивления восходящих конвекционных потоков газа. Возможны также перемещения частиц в аппарате разложения по горизонтали в результате завихрений циркулирующего газа.

Скорость вертикального движения частицы вниз вместе с газовым потоком может быть определена по общей формуле

$$\omega_1 = \frac{4G_2}{\pi D_a}, \quad (V-54)$$

где G_2 — переменная по высоте аппарата величина расхода реакционного газа в условиях процесса, $м^3/сек$;

D_a — диаметр аппарата разложения, $м$.

Скорость осаждения частиц в реакционном газе можно определять следующим образом [103].

Вначале находим критерий Архимеда по формуле

$$Ar = \frac{D_a^3 g (\rho - \rho_{CO})}{\nu_{CO}^2 \rho_{CO}}, \quad (V-55)$$

где ρ — плотность частицы, $кг/м^3$;

ρ_{CO} — плотность газа, $кг/м^3$;

ν_{CO} — кинематическая вязкость газа, $м^2/сек$;

g — ускорение силы тяжести, $м/сек^2$.

Таблица 17

Критерии Архимеда и Рейнольдса при различных режимах осаждения частиц

Характер режима	Ar	Re	
		формула	числовое значение
По закону Стокса	≤ 36	$Ar/18$	≤ 2
Промежуточный	≤ 84000	$(Ar/13,9)^{1/1,4}$	$2 \leq Re \leq 500$
Автомодельный	> 84000	$1,71 \cdot Ar^{1,2}$	$500 \leq Re \leq 150000$

По величине критерия Архимеда из табл. 17 устанавливаем характер режима осаждения частиц и находим критерий Рейнольдса.

Далее определяем скорость осаждения частиц по формуле

$$\omega^2 = \varphi \frac{Re \mu_{CO} g}{D_a \rho_{CO}} = \varphi \frac{Re \nu_{CO}}{D_a}, \quad (V-56)$$

где φ — коэффициент формы частиц, равный в нашем случае (сферические частицы) единице;

μ — динамическая вязкость газа, $спз$.

Интенсивность конвекционных токов газа в вертикальном цилиндрическом аппарате с нагретыми стенками также поддается расчету.

Пользуясь зависимостью Эккерта и Дрейка [104], мы можем определить толщину пограничного слоя у поверхности, в котором возникают конвекционные токи:

$$\delta = 3,93 \left(\frac{\nu}{a} \right)^{-0,5} \left(0,952 + \frac{\nu}{a} \right)^{0,25} \left(\frac{g \beta \Delta t}{\nu^2} \right)^{-0,25} x^{0,25}, \quad (V-57)$$

где δ — толщина пограничного слоя, $м$;

ν — кинематическая вязкость окиси углерода, $м^2/сек$;

β — коэффициент объемного расширения, $1/град$;
 a — коэффициент температуропроводности, $м^2 \cdot сек$;
 Δt — разность температур между стенкой аппарата и газа;

x — расстояние от верхней крышки аппарата до места определения, $м$.

Максимальную скорость конвекционного газового потока в пределах пограничного слоя рассчитывают по формуле

$$U_{max} = 0,766 \cdot \left(0,952 + \frac{\gamma}{a}\right)^{-0,5} \cdot \left(\frac{g \beta \Delta t}{\gamma^2}\right)^{0,5} \cdot x^{0,5}. \quad (V-58)$$

Расчеты, проведенные по вышеописанной методике, показывают, что скорость конвекционных потоков может достигать довольно значительной величины. Например, при x , равном 1, 2, 3 и 4 $м$, она соответственно равна 5,4; 10,7; 16,1 и 21,4 $м/сек$. Таким образом, на движение частиц в аппарате разложения пентакарбонила железа влияет не только температурный режим стенок, но также и диаметр аппарата, так как влияние пограничного слоя из-за его постоянной величины резко падает при увеличении диаметра аппарата.

6 Факторы, регулирующие процесс термического разложения пентакарбонила железа

Процесс термического разложения пентакарбонила железа зависит от ряда технологических факторов, изменяя которые можно получать порошки карбонильного железа с различным химическим составом и структурой и, следовательно, с различными электромагнитными характеристиками.

В предельных случаях путем изменения определенных технологических факторов карбонильное железо может быть получено в виде металлической ваты или, наоборот, в виде монолитных блоков.

На основании теоретических предпосылок и экспериментальных работ [14, 25, 67] в настоящее время установлены основные факторы, регулирующие процесс получения карбонильного железа. К ним относятся:

- 1) температурный режим аппарата разложения;
- 2) концентрация паров пентакарбонила железа на входе в аппарат разложения;

3) объемная скорость реакционного газа в аппарате разложения;

4) количество подаваемого в аппарат аммиака.

Рассмотрим влияние каждого из этих факторов на химический состав, структуру и дисперсность частиц порошкового карбонильного железа, получаемого в процессе разложения¹.

Температурный режим аппарата разложения

Под температурным режимом аппарата разложения подразумевается, во-первых, величина температуры в верхней зоне аппарата (точка замера, находящаяся ниже крышки на 0,5—0,75 $м$) и, во-вторых, характер распределения температур в нижележащих зонах по высоте аппарата.

Как отмечалось выше, при обычном технологическом оформлении в верхней зоне аппарата разложения после смешения поступающих паров пентакарбонила железа с нагретым реакционным газом происходит процесс образования зародышей железа, имеющий решающее значение для дальнейшего формирования частиц получаемого порошка. Поэтому температура реакционного газа в верхней зоне аппарата определяет по существу интенсивность образования зародышей частиц порошка. Из практики известно, что минимально допустимое значение этой температуры находится около 250 °С. Ниже этой величины формирование индивидуальных частиц карбонильного железа в аппарате разложения практически прекращается и процесс термического разложения $Fe(CO)_5$ протекает преимущественно на стенках аппарата с образованием крупных агрегированных блоков железа — настелей, содержащих сравнительно небольшие количества примесей углерода, кислорода и азота. С повышением температуры верхней зоны аппарата разложения от 250 до 340—350 °С при прочих одинаковых условиях количество образовавшихся зародышей многократно увеличивается, в результате чего размер индивидуальных частиц порошка уменьшается от 10—15 до <0,5 $мкм$. Ниже этого размера начинают все в большей степени проявляться явления спонтанного намагничивания частиц (из-за приближения

¹ Сыркин В. Г. Получение порошкового карбонильного железа с заданными свойствами. Диссертация. МИНХиГП им. Губкина, 1963.

их размеров к величине единичного домена), частицы срашиваются в нитевидные образования, и вместо порошка карбонильного железа в процессе разложения $\text{Fe}(\text{CO})_5$ образуется так называемая «железная вата». Вместе с тем повышение температуры в верхней зоне аппарата разложения (как и в нижних его зонах) интенсифицирует течение побочных реакций между газообразной фазой и образующимся порошком, и последний содержит относительно большие количества примесей соединений углерода, кислорода и азота.

Таким образом, температура верхней зоны аппарата разложения является важнейшим технологическим параметром процесса термического разложения $\text{Fe}(\text{CO})_5$, определяющим начало формирования частиц карбонильного железа, их дисперсность и в некоторой мере химический состав порошка. Практически эту температуру регулируют изменением количества тепла, подводимого тем или иным способом к наружной поверхности аппарата разложения в верхней его части.

Распределение температур в нижних зонах по высоте аппарата разложения в значительной мере обуславливает интенсивность циркуляции реакционного газа в аппарате и, следовательно, существенным образом влияет на процесс формирования частиц карбонильного железа, на их структуру и дисперсность.

При повышающейся температуре от верха к низу аппарата разложения в нем создаются условия для интенсивной конвекции реакционного газа по всей высоте. В результате этого формирующиеся частицы карбонильного железа, находясь во взвешенном состоянии в газе, многократно перемещаются по высоте аппарата, попадая в области с различными концентрациями паров карбонила и различными температурами. При этом фактическое время пребывания частиц железа в аппарате существенно увеличивается, в результате чего частицы растут, а побочные реакции между газообразной и твердой фазами получают большее развитие, что приводит к повышению в порошке количества примесей — соединений углерода, кислорода и азота.

При падающей температуре от верха к низу аппарата разложения интенсивность конвекции в нем существенно снижается и фактическое время пребывания формирующихся частиц карбонильного железа в аппарате сокра-

щается. Это приводит к получению более дисперсного порошка, содержащего пониженное количество примесей поскольку побочные реакции, которые в основном протекают в нижних зонах аппарата, идут менее интенсивно.

Практически регулирование перепада температур по высоте аппарата разложения осуществляется изменением количества тепла, подводимого к наружной поверхности аппарата в различных зонах по его высоте.

Для варианта с подачей пентакарбонила железа в аппарат разложения в капельно-жидком состоянии приведенная выше картина явлений несколько меняется, так как образование зародышей частиц железа в этом случае происходит не только в верхней, но и в нижних зонах аппарата. Поэтому роль температуры верхней зоны аппарата как главного фактора, регулирующего начало процесса формирования частиц карбонильного железа, здесь несколько снижается.

Концентрация паров пентакарбонила железа на входе в аппарат разложения

При обычном технологическом оформлении процесса получения порошкового карбонильного железа в верхнюю часть аппарата разложения из испарителя поступает неразбавленный пар пентакарбонила железа, находящийся близко к состоянию насыщения. Для установившегося процесса каждому заданному температурному режиму аппарата разложения и расходу пентакарбонила железа здесь соответствуют вполне определенные скорости процессов образования зародышей и формирования частиц карбонильного железа, от соотношения которых зависят химический состав, структура и дисперсность получаемого порошка. С уменьшением концентрации паров карбонила на входе в аппарат разложения, например, путем разбавления их инертным или реакционным газом при прочих одинаковых условиях скорость образования зародышей железа уменьшается сравнительно немного, а скорость формирования частиц — в значительно большей степени из-за общего снижения концентрации паров пентакарбонила железа в объеме аппарата. Кроме того, из-за увеличения потока парогазовой смеси в аппарате разложения зона образования зародышей существенно расширяется, а зона формирования частиц железа со-

крашается, что приводит соответственно к уменьшению времени пребывания частиц в аппарате. В результате этих явлений уменьшение концентрации паров пентакарбонила железа на входе в аппарат разложения приводит к получению более дисперсного порошка карбонильного железа, содержащего меньшее количество соединений углерода, кислорода и азота.

На практике изменение концентрации паров пентакарбонила железа, поступающих в аппарат разложения, может осуществляться путем возврата в испаритель некоторой части газов разложения (после выделения из них порошка) при помощи соответствующего циркулятора. Естественно, что такой прием не может быть применен для процесса получения порошкового карбонильного железа, основанного на подаче в аппарат разложения капельно-жидкого карбонила при помощи механических форсунок.

Из изложенного следует, что концентрация паров пентакарбонила железа на входе в аппарат разложения является дополнительным технологическим фактором, регулирующим в определенной степени для обычного оформления процесса дисперсность и химический состав получаемого порошка.

Объемная скорость реакционного газа в аппарате разложения

Объемная скорость в процессе разложения пентакарбонила железа выражается отношением объема реакционного газа к объему аппарата разложения и определяет собой (с поправкой на влияние конвекционных токов газа) время пребывания формирующихся частиц карбонильного железа в аппарате. Таким образом, согласно вышеизложенному объемная скорость газа при прочих равных условиях существенно влияет на дисперсность и химический состав получаемого порошка. Увеличение объемной скорости газа сокращает время пребывания частиц карбонильного железа в аппарате разложения и приводит к получению более дисперсного порошка, содержащего меньшее количество примесей углерода, кислорода и азота, и наоборот.

Для обоих вариантов технологического оформления процесса разложения пентакарбонила железа объемная

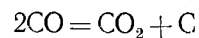
скорость газа при прочих равных условиях определяется только количеством карбонила, подаваемого в единицу времени в аппарат разложения. Очевидно, что для каждого аппарата определенных габаритов существует предельно возможная величина подачи пентакарбонила железа, зависящая в основном от объема аппарата и интенсивности привода тепла через его стенки. Поэтому формирование процесса разложения пентакарбонила железа путем увеличения количества карбонила, подаваемого в аппарат, возможно только в пределах этой максимальной величины. Для обычного технологического оформления процесса при использовании описанного выше приема — разбавления паров пентакарбонила железа на входе в аппарат разложения возвратным газом также имеет место увеличение объемной скорости газа в аппарате в результате добавления подаваемого газа.

Количество подаваемого в аппарат аммиака

Как отмечалось, обычно осуществляемый в промышленности процесс термического разложения пентакарбонила железа проводится преимущественно в присутствии газообразного аммиака, который, по данным работ ряда авторов [4, 14, 64], благоприятно влияет на процесс формирования частиц порошка и повышает его электромагнитные характеристики.

Аммиак, введенный в аппарат разложения, как было показано выше, приводит к образованию нитрида железа, который наряду с цементитом и магнетитом участвует в создании луковичной структуры частиц карбонильного железа.

Кроме того, аммиак тормозит реакцию Будуара



и способствует поэтому уменьшению содержания в порошке свободного углерода. Как показывают исследования, свободный углерод в порошке, получаемом в присутствии определенного количества аммиака, практически полностью отсутствует.

Замечено также, что наличие аммиака улучшает сферическую форму частиц порошка, т. е. обуславливает формирование их в виде почти идеальных шариков. По мнению Керера и Ляйдезера [105], это объясняется тем,

что при распаде СО каталитическое действие различных плоскостей кристалла железа различно. Наиболее активны плоскости (432), (431) и (321), а наименее активна плоскость (100). В присутствии аммиака разница в каталитической активности плоскостей, по-видимому, сглаживается и рост частиц во всех направлениях становится более равномерным.

Очевидно также, что добавка аммиака в значительных количествах уменьшает концентрацию паров пентакарбонила железа на входе в аппарат разложения и несколько увеличивает объемную скорость газа в аппарате, а это в свою очередь способствует получению более дисперсного порошка.

Однако увеличение подачи аммиака в аппарат разложения пентакарбонила железа приводит к положительному эффекту в части упорядочения структуры частиц порошка лишь до определенного предела (40—50 л газообразного аммиака на 1 л жидкого пентакарбонила железа). Это, по-видимому, связано с тем, что количества связанных азота и углерода в порошке обычно сохраняют атомное соотношение, близкое к единице [14].

Таким образом, введение в процессе термического разложения пентакарбонила железа газообразного аммиака до определенного предела улучшает структуру частиц и химический состав порошка, что благоприятно сказывается на его электромагнитных свойствах.

Производство порошкового карбонильного железа, основанное на термическом разложении его пентакарбонила, является второй фазой карбонил-процесса, в которой исходному металлу — железу придаются вполне определенные физико-химические свойства (дисперсность, химический состав, структура частиц), обеспечивающие достижение заданных электромагнитных параметров материала.

В соответствии с общими принципами осуществления карбонил-процесса термическое разложение пентакарбонила на порошок железа и окись углерода производится практически при атмосферном давлении и более высоких по сравнению с синтезом температурах (300—350 °C). Получаемые в результате этого процесса так называемые «первичные» порошки карбонильного железа для придания им заданных физических свойств обычно подвергаются дополнительной механической или термической обработке. Образующаяся в процессе окись углерода возвращается на синтез пентакарбонила железа.

1 Принятый метод производства порошкового карбонильного железа

Технологическая схема процесса

Принципиальная технологическая схема процесса получения порошкового карбонильного железа приведена на рис. 36. Жидкий пентакарбонил железа из напорной емкости 1 через фильтрующие 2 и дозирующие 3 устройства направляется в испаритель 4. Пары карбонила из

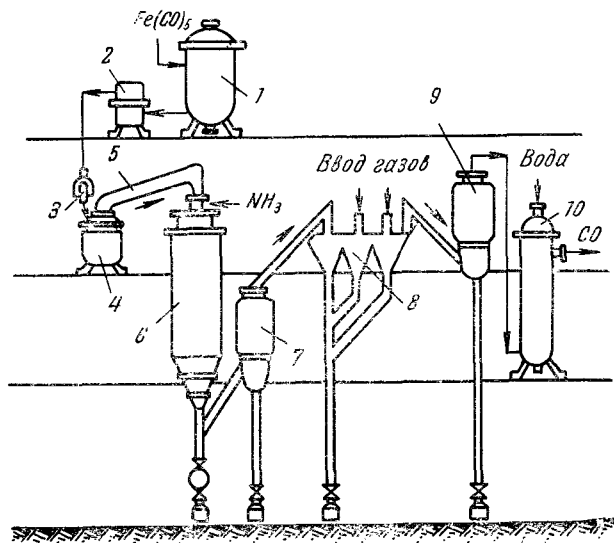


Рис. 36. Принципиальная схема получения порошкового карбонильного железа

испарителя через обогреваемый при помощи паровой рубашки патрубок («калач») 5 направляются в горловину на крышке аппарата разложения 6 и далее поступают в свободный объем аппарата. Здесь в присутствии аммиака происходит термическая диссоциация $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с образованием первичного порошка карбонильного железа и окиси углерода. Газообразный аммиак подается через тангенциальную щель в горловине, на выходе из которой происходит смешение его с парами карбонила. Образовавшаяся в аппарате разложения окись углерода, содержащая в небольших количествах угольную кислоту и другие газы (см. выше), удаляется снизу аппарата в рукавный фильтр 7, увлекая с собой порошок карбонильного железа. Около 80 % порошка осаждается в приемнике аппарата разложения, 17—18 % его задерживается в фильтре и 2—3 % улавливается в соединительном коллекторе 8 и в конечном рукавном фильтре 9.

Порошок карбонильного железа, собирающийся в указанных местах системы разложения, различен по дисперсности. Так, средний диаметр частиц этих трех фракций соответственно равен 3—4, 2—3 и 2—2,5 мкм. Однако

все фракции порошка являются полидисперсными и содержат как сферические, так и конгломерированные частицы с диаметром от 0,5 до 17 мкм в зависимости от режима аппарата разложения.

Отходящая окись углерода на выходе из конечного фильтра поступает на очистку от аммиака в скруббер 10 и далее направляется в газгольдер на синтез пентакарбонила железа.

Аппаратура

Испаритель представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат с приваренным дном и съемной крышкой, снабженный рубашкой, которая обогревается паром.

В некоторых конструкциях испарителя карбонил подогревается паром, пропускаемым через змеевик, погруженный в жидкость, или нагретой окисью углерода, проходящей через металлокерамический фильтр в жидкий карбонил. На рис. 37 показаны существующие конструкции испарителей пентакарбонила железа. Обычно диаметр аппарата равен 350—500 мм, а высота его составляет 400—600 мм.

Аппарат разложения представляет собой вертикальный цилиндр с крышкой, заканчивающийся внизу конусом. В крышке имеется широкая горловина для ввода паров пентакарбонила железа и газообразного

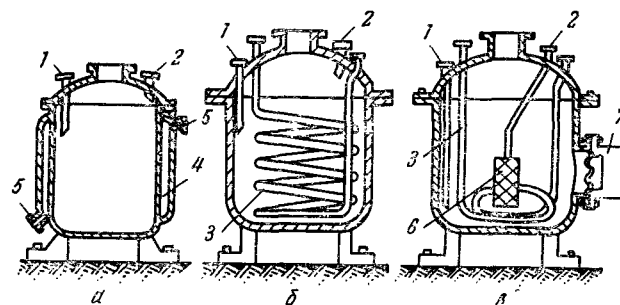


Рис. 37. Конструкции испарителей пентакарбонила железа: а — с наружной рубашкой; б — с внутренним змеевиком; в — с барботером, через который подается окись углерода; 1 — ввод карбонила; 2 — ввод продувочного газа; 3 — обогреваемый змеевик; 4 — обогреваемая рубашка; 5 — штуцер ввода пара и вывода конденсата; 6 — металлокерамический барботер; 7 — уровнемер мембранного типа

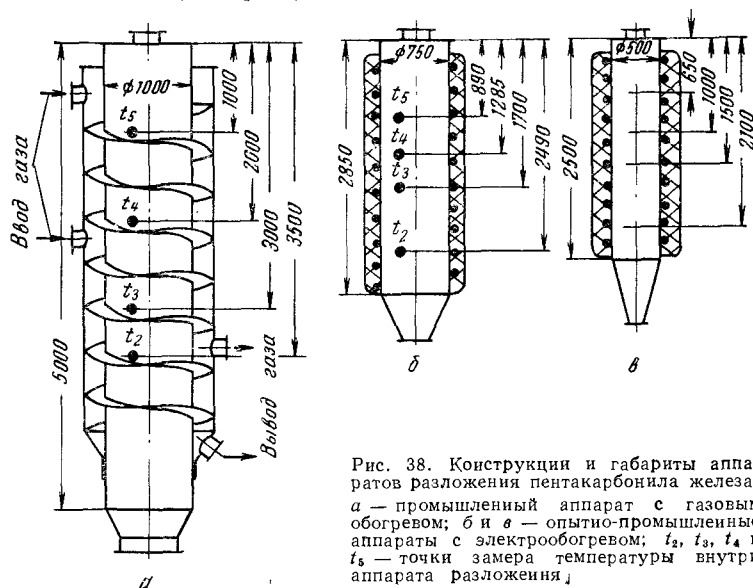


Рис. 38. Конструкции и габариты аппаратов разложения пентакарбонила железа: а — промышленный аппарат с газовым обогревом; б и в — опытно-промышленные аппараты с электрообогревом; t_1, t_2, t_3, t_4 и t_5 — точки замера температуры внутри аппарата разложения.

аммиака. Снаружи аппарат по всей высоте окружен теплообменной рубашкой. Обычно аппарат обогревается циркулирующими в рубашке топочными газами, которые омывают его наружные стенки. Для улучшения теплообмена внутри рубашки аппарата имеются винтообразные направляющие, создающие направленное движение топочных газов. В некоторых промышленных и опытных конструкциях часто применяют также электрообогрев аппарата разложения, имеющий отдельную регулировку по зонам, соответствующим верху, середине и низу аппарата.

Диаметр промышленных аппаратов разложения составляет обычно 1,0 м, а высота цилиндрической части 5 м. Опытные конструкции имеют меньшие габариты. Конус в нижней части промышленного аппарата заканчивается длинной трубой диаметром 200 мм, на которой монтируется патрубок для отходящих газов и запорное устройство.

На рис. 38 приводятся сравнение габаритов наиболее распространенных конструкций аппаратов разложения с обозначением точек замера температур в рабочих зонах. Температуру измеряют термopарами, помещаемыми в карманах, которые укреплены на крышке и опущены

внутрь аппарата до указанной глубины. Иногда температуру контролируют термopарами, вмонтированными в боковую поверхность аппарата. Записывают температуру обычно с помощью электронных потенциометров типа ЭПП-09.

Фильтр — рукавного типа с перевернутыми рукавами, внутрь которых снизу поступает отходящая из аппарата разложения окись углерода со взвешенными в ней частицами карбонильного железа. Порошок осаждается внутри рукавов, а газ фильтруется через ткань (шинельное сукно, бельтинг и др.). Число рукавов рассчитывают на основании объема отходящего газа; для разных конструкций фильтров оно составляет от 1 до 12.

Фильтр оборудован устройством, встряхивающим рукава для удаления порошка.

Технологический режим процесса

Основными элементами технологического режима процесса разложения пентакарбонила железа являются:

- 1) температурный режим (величина и распределение температур по высоте) аппарата разложения;
- 2) дозировка аммиака, подаваемого в аппарат разложения;
- 3) подача пентакарбонила железа на единицу объема аппарата.

Как отмечалось выше, при этом особое значение имеет температурный режим аппарата разложения, поскольку он в первую очередь обуславливает дисперсность и химический состав получаемых порошков карбонильного железа и, следовательно, их электромагнитные свойства. Рассмотрим влияние технологического режима процесса разложения пентакарбонила железа на физико-химические свойства получаемых порошков.

Стандартный — производственный режим аппарата разложения. Распределение температур по зонам аппарата разложения пентакарбонила железа для этого режима характеризуется следующими величинами: верхняя зона $t_5 = 295 \div 300^\circ\text{C}$, средняя зона $t_3 = 305 \div 310^\circ\text{C}$, нижняя зона $t_2 = 310 \div 345^\circ\text{C}$.

Повышенная температура в нижней зоне аппарата должна гарантировать отсутствие проскока карбонила.

Количество аммиака, подаваемого в аппарат разложения, составляет при этом 40 л газообразного аммиака (при нормальных условиях) на 1 л жидкого пентакарбонила железа.

В табл. 18 и 19 приводятся характерные данные по физико-химическим свойствам порошка карбонильного железа. Порошки из приемника аппарата разложения в количестве 80—85 % от общей выгрузки соответствуют по своему качеству марке Р-10 (по СТ У-12 № 10210—62). Порошки из фильтра (15—20 %) соответствуют марке Р-20, а порошки из коллектора и конечного фильтра — марке П*.

Модификацией стандартного режима является проведение процесса с пониженной температурой в нижней зоне аппарата разложения. Это дает возможность изменить химический состав карбонильного железа: снизить содержание углерода в порошке из аппарата с 0,86 до 0,72 % и в порошке из фильтра с 0,90 до 0,62 %. Соответственно улучшаются и электромагнитные параметры порошка. Снижение коэффициента потерь этого порошка на гистерезис представлено графически на рис. 39.

Падающий температурный режим аппарата разложения [22]. Данный температурный режим характеризуется тем, что по высоте аппарата разложения сверху вниз поддерживается падающая температура, которая препятствует интенсивному развитию в нем восходящих конвекционных токов газа. При поддержании температурного градиента между зонами аппарата разложения, равного 12—15 °С, значительно улучшается качество получаемого порошка карбонильного железа по сравнению с качеством порошка стандартного режима (см. табл. 15 и 16 и рис. 40).

Как видно из табл. 15 и 16, отмечается незначительное снижение среднего диаметра частиц, а также снижение выхода порошков из фильтра. Однако последнее не имеет значения, поскольку качество получаемых порошков отвечает не только марке Р-20 (как при стандартном режиме), но и марке П. Таким образом, выход порошка марки П возрастает в пять-шесть раз. Падающий температурный режим делает возможным получение универ-

* Физический смысл электромагнитных параметров.* указаны в табл. 15, а также методы их определения см. в гл. X и XI.

Таблица 18

Физико-химические свойства порошков из аппарата разложения

Технологический режим	Средний диаметр частиц, мкм	Химический состав, %		Электромагнитные параметры		
		С	N	относительная добротность	эффективная магнитная проницаемость	
Стандартный	3,3—4,3	0,89—0,99	0,81—0,98	1,94—1,97	3,02—3,07	
Падающий	3,8—4,2	0,69—0,77	0,61—0,65	1,85—1,87	3,02—3,03	
Конвекционный	5,8—6,6	0,82—1,00	0,92—1,06	—	—	

Таблица 19

Физико-химические свойства порошков из фильтра

Технологический режим	Средний диаметр частиц, мкм	Химический состав, %		Относительная добротность	Эффективная магнитная проницаемость	Коэффициенты потерь		
		С	N			на гистерезис $1/2$	частотные $1/108$, $1/24$	дополнительные $1/103$
Стандартный	2,2—2,8	0,73—0,80	0,81—0,95	2,03—2,08	2,98—3,06	0,11—0,18	0,47—2,20	0,02—0,22
Падающий	2,8—3,1	0,55—0,57	0,54—0,56	2,00—2,04	2,97—3,01	0,03—0,09	0,25—0,55	0,01—0,10
Конвекционный	4,5—5,0	0,90—0,92	0,95—1,06	—	—	—	—	—

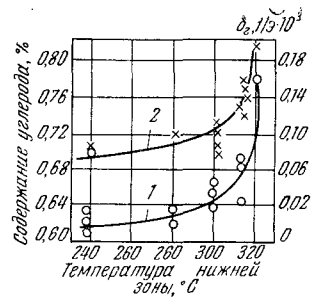


Рис. 39. Влияние температуры нижней зоны на содержание углерода (1) и величину коэффициента потерь на гистерезис δ_{Γ} (2) при стандартном режиме

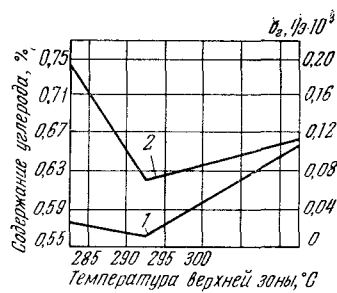


Рис. 40. Влияние температуры верхней зоны на содержание углерода (1) и величину коэффициента потерь на гистерезис δ_{Γ} при падающем режиме: $t_5 > t_3 > t_2$; $t_3 = t_5 - (5 \div 10^\circ \text{C})$

сальных порошков карбонильного железа, применяемых как в радиотехнике, так и в проводной связи.

Конвекционный режим аппарата разложения. Если в аппарате разложения создать условия для развития восходящих конвекционных токов газа, то возрастающая циркуляция увеличит время пребывания частиц карбонильного железа в аппарате и они укрупнятся.

Конвекционный режим характеризуется обычно вдвое меньшей (по сравнению со стандартной) подачей карбонила в аппарат разложения, относительно низкими температурами верхней и нижней зон аппарата разложения ($t_5 = t_2 = 270 \div 280^\circ \text{C}$) и повышенной по отношению к ним температурой средней зоны ($t_3 = 280 \div 290^\circ \text{C}$). Давление в аппарате поддерживается равным 200—250 мм рт. ст.

Физико-химические свойства порошков, полученных с применением конвекционного режима в аппарате диаметром 0,75 м при подаче карбонила 5—6 л/ч, приводятся в табл. 20.

Влияние дозировки аммиака. Как уже отмечалось, проведение процесса разложения пентакарбонила железа без аммиака приводит к получению порошков, содержащих свободный углерод, который значительно снижает число частиц, обладающих луковичным строением. Относительное содержание осколков частиц при этом достигает 22 %, а качество порошка резко

Таблица 20

Физико-химические свойства порошков, получаемых при конвекционном режиме

Номер опыта	Температура в аппарате, °С			Химический состав, %		Гранулометрический анализ порошка из аппарата										Осаждение железа на стенках, % от общего количества			
						сферические частицы					конгломераты								
	верх t_5	средняя t_3	низ t_2	С	N	средний диаметр частиц, мкм	содержание частиц размером, мкм, %					Максимальный диаметр частиц, мкм	содержание конгломератов размером, мкм, %	Максимальный диаметр конгломератов, мкм					
							≤ 3	4-5	6-8	9-10	> 10								
1	255	270	260	0,90	1,03	5,7	43,5	13,1	5,7	0,3	—	10	37,0	19,3	10,1	4,8	2,8	16	24,6
2	255	270	260	1,01	1,05	7,4	30,1	20,5	11,8	6,4	—	10	31,2	14,6	8,7	2,3	5,0	20	39,1
3	260	270	260	1,00	1,00	6,0	35,0	18,4	25,2	4,9	0,3	12	15,0	6,0	5,0	1,5	1,6	15	15,6
4	270	280	270	0,95	0,95	6,6	21,4	22,7	35,6	3,5	0,2	12	11,0	3,5	5,0	2,4	0,1	12	12,0
5	270	280	270	0,90	0,92	6,0	27,0	23,0	32,0	5,9	—	9	10,0	5,9	2,8	0,6	0,6	12	7,5
6	280	290	280	1,00	1,06	5,8	34,3	21,1	19,3	2,6	—	10	22,0	11,4	7,5	2,5	0,9	15	11,5

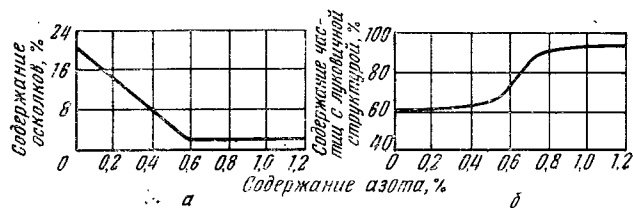


Рис. 41. Влияние содержания азота на наличие в порошке частиц с луковичным строением (а) и осколков частиц (б)

снижается. На рис. 41 представлены графические зависимости, характеризующие влияние содержания азота на наличие в порошке частиц с луковичным строением и осколков частиц [64].

Обычно четко выраженное луковичное строение частиц наблюдается у порошков карбонильного железа, содержащих более 0,6% N, что соответствует подаче газообразного аммиака в количестве 40—50 л на 1 л жидкого пентакарбонила железа.

2 Новые модификации процесса получения порошкового карбонильного железа

Проведение процесса разложения с рециркуляцией окиси углерода

Современная радиоэлектроника предъявляет спрос в основном на высокодисперсные порошки карбонильного железа, в частности марки Р-20, которые получают с выходом только до 20% от общего количества и выгружаются из фильтра аппарата разложения.

Исследования показали, что задача повышения выхода высокодисперсных порошков в производственных условиях вполне разрешима на основе использования факторов, регулирующих процесс разложения. Этими факторами в данном случае являются: уменьшение концентрации паров пентакарбонила железа на входе в аппарат разложения и соответствующее увеличение объемной скорости реакционного газа в аппарате [22].

Совместное действие обоих этих факторов достигается при возврате части окиси углерода, образовавшейся в процессе разложения пентакарбонила железа, в аппарат

разложения путем ее рециркуляции. Принципиальная технологическая схема такого процесса с рециркуляцией окиси углерода изображена на рис. 42.

После фильтра часть отходящей окиси углерода, проходя напорную емкость и дополнительный фильтр, поступает в циркуляционный насос, с помощью которого возвращается в испаритель через ротаметр и подогреватель. При этом пары пентакарбонила железа разбавляются в испарителе абгазом, а объемная скорость газа в аппарате разложения соответственно возрастает. Регулирование количества окиси углерода, возвращаемой в систему разложения, производится с помощью вентилей на шунтовой линии насоса. В буфере и коммуникациях до и после циркулятора поддерживается избыточное давление газа во избежание подсоса воздуха в систему. Шунтовая линия аппарата разложения позволяет добавочно регулировать расход циркуляционного газа.

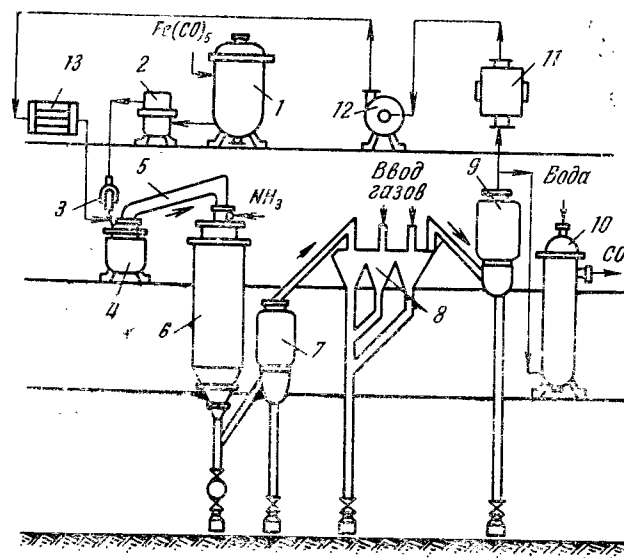


Рис. 42. Принципиальная схема процесса получения порошкового карбонильного железа с рециркуляцией отходящих газов: 1 — напорная емкость карбонила; 2 — фильтр; 3 — дозатор; 4 — испаритель; 5 — «калач»; 6 — аппарат разложения; 7 — фильтр; 8 — коллектор; 9 — конечный фильтр; 10 — скруббер; 11 — магнитный фильтр; 12 — циркуляционная газодовка; 13 — нагреватель циркулирующего газа

Таким образом, разбавление паров пентакарбонила железа путем возврата части окиси углерода в аппарат разложения при одинаковой подаче карбонила приводит к существенному увеличению выхода высокодисперсного порошка. При этом изменения электромагнитных параметров порошка во всех случаях соответствуют изменению его дисперсности. Для аппарата разложения диаметром 1 м качество порошков, получаемых при возврате до 7 м³ окиси углерода в час, полностью удовлетворяет требованиям СТУ-12 № 10210—62. При этом выход высокодисперсного порошка марки Р-20 из фильтра легко доводится до 40 % от общего количества (вместо 20 % при стандартном режиме).

Проведение процесса разложения с выделением части высокодисперсных порошков в виде четких фракций

В ряде случаев для нужд современной техники требуются порошки карбонильного железа в виде четких фракций с размерами частиц от 0,5 до 2 мкм.

Получение таких порошков может быть осуществлено [18] в производственных условиях на установке, принципиальная схема которой изображена на рис. 43. Эта

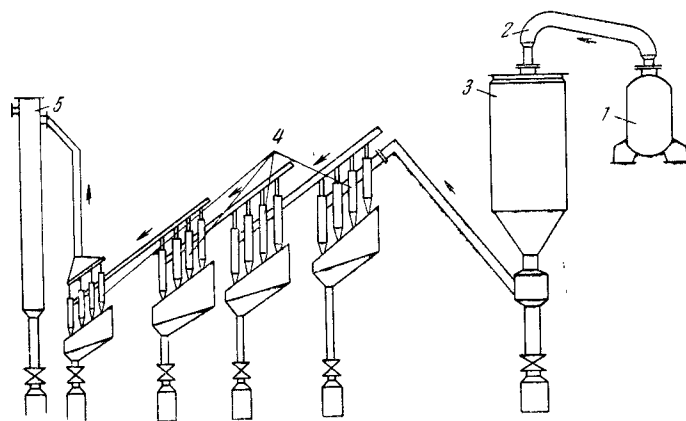


Рис. 43. Принципиальная схема выделения отдельных фракций порошка непосредственно в процессе его получения:
1 — испаритель $\text{Fe}(\text{CO})_5$; 2 — «калач»; 3 — аппарат разложения;
4 — серии циклонов; 5 — фильтр рукавного типа

схема отличается тем, что между аппаратом разложения и фильтром вмонтирована серия циклонов, уменьшающихся по габаритам. Выходящая из аппарата окись углерода со взвесью частиц карбонильного железа, проходя последовательно циклоны, оставляет в каждом из них частицы с определенными размерами. Наиболее крупные частицы осаждаются в первом циклоне, менее крупные — во втором и т. д. После фильтра освобожденный от порошка газ промывается в скруббере и направляется в отделение синтеза карбонила для использования.

Работа на описанной установке проводится при стандартном режиме аппарата разложения с использованием обычного технологического оборудования, за исключением циклонов. Описание системы циклонов и метод их расчета приводятся в гл. VIII.

При работе по данной схеме выход порошка в отдельных циклонах колеблется в следующих пределах [18], %:

Первый циклон	14,2—25,5
Второй »	3,8—7,2
Третий »	1,3—1,6
Фильтр	До 1%

Выход фракции 0,5—2 мкм из третьего циклона и фильтра составляет 5,0—8,1 % от всего количества порошка, направляемого газовым потоком в циклоны. Наиболее четко удастся выделить высокодисперсную фракцию порошка, которая по своему гранулометрическому составу более однородна, чем все остальные.

Электромагнитные параметры порошков из второго и третьего циклонов соответствуют марке Р-100 по СТУ-12 № 10210—62. Остальной порошок получается марки Р-20.

Проведение процесса разложения при подаче распыленного пентакарбонила железа

В последнее время для получения высокодисперсных порошков карбонильного железа начинает с успехом применяться подача в аппарат разложения жидкого пентакарбонила железа, распыленного при помощи форсунок. Этот метод имеет следующие серьезные преимущества перед существующим способом:

1) Возможность полной автоматизации процесса разложения;

- 2) высокую точность регулировки подачи карбонила;
- 3) упрощение технологической схемы процесса в результате изъятия из нее напорных мерников, испарителей, громоздких соединительных патрубков между испарителями и аппаратами разложения;
- 4) снижение потерь пентакарбонила железа в связи с отсутствием испарителей.

В 1958 г. А. Д. Пронина и Н. А. Белозерский предложили общий способ получения дисперсных порошков металлов и сплавов путем введения соответствующих распыленных карбониллов в нагретую камеру. Независимо от них В. Г. Сыркиным проводились работы по получению высокодисперсного порошка карбонильного железа на крупногабаритной установке (рис. 44) с подачей в аппарат разложения жидкого распыленного пентакарбонила железа [14, 15, 24].

Работа на установке осуществляется следующим образом.

В баке 1, заполненном пентакарбониллом железа, с помощью точного редуктора поддерживается постоянное давление инертного газа (азота). Карбонил, проходя сифон бака, очищается в дальнейшем от механических примесей в фильтрах грубой 2 и тонкой 3 очистки и поступает в форсуночную головку 4. Последняя крепится на верхней крышке аппарата разложения 5, имеющего по высоте трехсекционный электрообогрев с отдельной регулировкой напряжения тока. По высоте секции расположены на расстоянии 0,6 м от крышки и имеют следующие размеры: верхняя — 0,6 м, средняя — 1,8 м, нижняя — 0,55 м. Высота цилиндрической части аппарата составляет 4 м, его диаметр 0,5 м. Аппарат тщательно изолирован шамотным кирпичом и асбестом. Помимо карбонила, в горловину крышки вводится газообразный аммиак. Образующаяся крупная фракция порошка оседает в приемном бункере 6, более мелкая выносится в фильтр

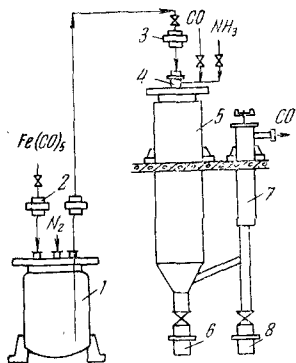


Рис. 44. Принципиальная схема получения порошкового карбонильного железа разложением жидкого распыленного карбонила.

рукавного типа 7, откуда выгружается в приемный бункер 8.

В работе применяли центробежные форсунки шнекового и тангенциального типов, которые обеспечивают наиболее тонкий распыл жидкости.

Специфика свойств пентакарбонила железа заключается в том, что эта жидкость уже при температурах около 100 °С способна заметно разлагаться на железо и окись углерода. Так как температура необогреваемой зоны под крышкой составляет 180—220 °С, то необходимо организовать охлаждение форсунки, чтобы снять тепло, получаемое из газовой фазы. В работе можно применять головки двух типов (рис. 45 и 46), оборудованные принудительной системой охлаждения. В нижнюю часть таких головок ввертываются форсунки. В двухкомпонентной головке карбонил подводится к форсунке по осевой трубке, а второй компонент — газообразный аммиак подается сбоку. Осевая трубка имеет приспособление для перемещения.

Как показал опыт конструирования головок [106], форсунки могут работать при температурах значительно выше тех, которые применяются в карбонил-процессе. В нашем случае вода, непрерывно циркулируя внутри головки, отнимает тепло у корпуса головки и у форсунки,

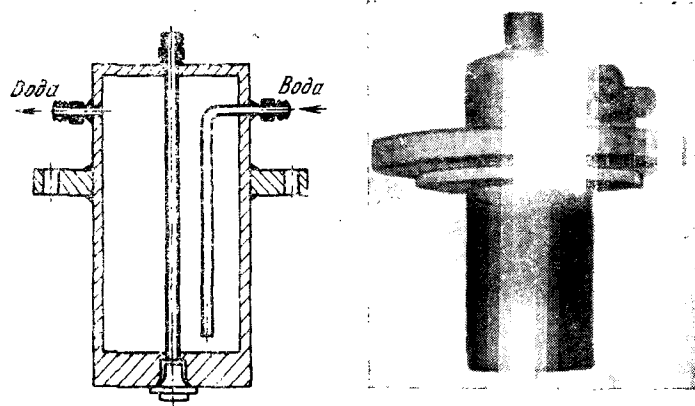


Рис. 45. Однокомпонентная головка с принудительной системой охлаждения. В нижнюю часть вкручивается центробежная форсунка

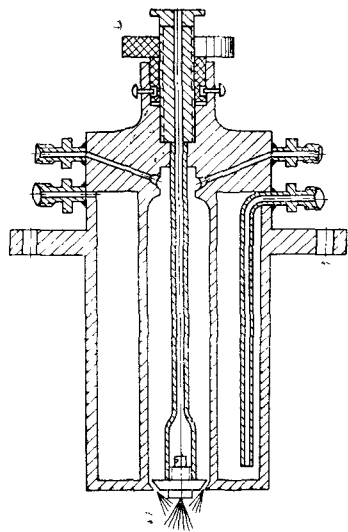


Рис. 46. Двухкомпонентная головка с принудительной системой охлаждения

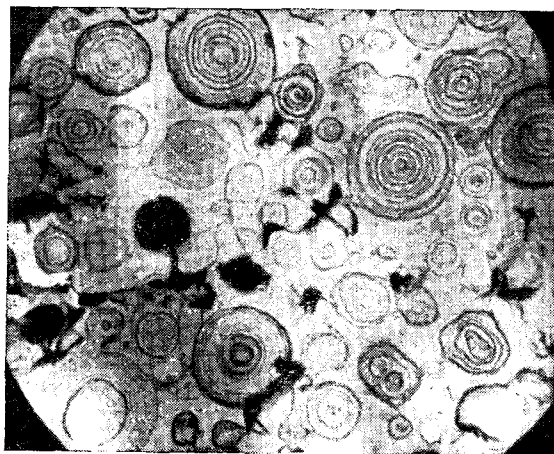


Рис. 47. Внутреннее строение частиц порошка, полученного разложением распыленного пентакарбонила железа

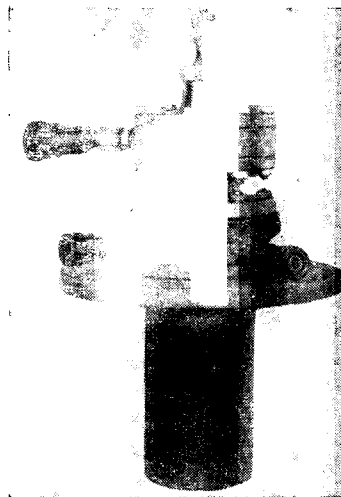


Таблица 21
Гранулометрический состав порошков, полученных разложением распыленного и парообразного карбонила

Способ производства	Порошок	Частицы	Содержание частиц, %, диаметром, мкм										Σ , %	$d_{\text{ср}}$, мкм.
			0,5	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Разложение распыленно- го пента- карбонила	Из аппарата	Сферические	25,7	30,44	12,29	6,35	2,82	1,71	0,10	—	—	—	79,41	3,14
		Конгломера- ты	—	—	5,24	5,34	3,32	2,72	1,00	1,31	0,70	0,40	0,33	20,33
	Из фильтра	Сферические	58,53	23,92	6,28	2,53	0,10	—	—	—	—	—	91,36	1,19
		Конгломера- ты	—	—	5,72	1,68	1,21	—	—	—	—	—	—	8,61
Разложение паров пента- карбонила	Из аппарата	Сферические	17,64	30,32	15,46	7,13	2,38	0,09	—	—	—	—	73,62	3,51
		Конгломера- ты	—	—	5,15	4,55	3,66	4,76	3,56	2,87	1,48	0,20	0,10	26,33
	Из филь-тра	Сферические	25,55	36,12	12,85	3,34	0,96	0,10	0,10	—	0,10	—	79,12	2,59
		Конгломера- ты	—	—	7,04	5,72	3,34	2,11	1,85	0,62	0,90	—	20,87	—

обеспечивая температуру тела форсунки порядка 30—35 °С.

Для описанной конструкции аппарата разложения был экспериментально найден оптимальный температурный режим аппарата разложения при подаче жидкого карбонила 6,5 л/ч; температура верхней зоны $t_3 = 240$ °С, средней зоны $t_3 = 295$ °С и нижней зоны $t_2 = 280$ °С.

В табл. 21 приводится гранулометрический состав порошков, получаемых с помощью форсунок и обычным методом. Как видно из табл. 21, средний размер частиц порошка, полученного данным способом, существенно меньше, чем порошков, полученных существующим методом. Такой порошок, выгруженный из фильтра, на 85 % состоит из частиц размером 1 мкм и ниже. Соответственно увеличивается количество мелких частиц и в порошке, выгруженном из аппарата разложения.

Электронномикроскопическое исследование структуры порошка, полученного с помощью форсунок, обнаруживает четкое луковичное строение его частиц, типичное для карбонильного железа (рис. 47). Высокая дисперсность полученного порошка, правильная сферическая форма и луковичное строение его частиц наряду с оптимальным количеством примесей углерода и азота обуславливают повышение электромагнитных свойств такого порошка по сравнению с другими марками карбонильного железа [14].

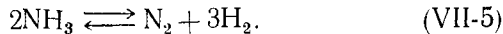
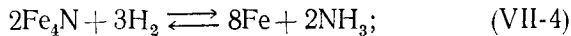
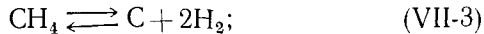
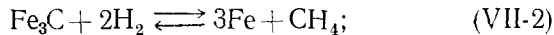
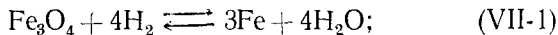
Под термической обработкой порошков карбонильного железа подразумевается процесс их нагрева в определенной газовой среде, главным образом в восстановительной. Такой обработке подвергаются только первичные порошки, полученные непосредственно в аппарате разложения пентакарбонила железа и содержащие, как указывалось выше, значительные примеси кислорода, углерода и азота. Термическая обработка порошков карбонильного железа всегда связана с течением соответствующих химических процессов, обуславливающих изменение состава порошка и его структуры. Целью такой обработки является повышение некоторых электромагнитных свойств материала (магнитной проницаемости) или его чистоты, а в отдельных случаях спекание порошкового железа в монолитный блок.

1 Анализ химических процессов при термической обработке карбонильного железа

Как отмечалось в гл. V, основными примесями в первичном порошке карбонильного железа являются цементит Fe_3C , нитрид Fe_4N и магнетит Fe_3O_4 , количество которых достигает суммарно 30 % от массы порошка (содержание углерода, азота и кислорода до 1 % каждого). Кроме того, порошковое карбонильное железо содержит некоторое количество адсорбированных газов (CO , CO_2 , NH_3 и др.), из которых преобладающим является окись углерода.

Указанные примеси могут быть удалены из первичного порошка путем его термической обработки в восстанови-

тельной среде, которая обычно создается за счет водорода, применяемого при повышенных температурах. При обработке первичных порошков карбонильного железа протекают следующие реакции:



Как видно из диаграммы состояния $\text{Fe}-\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$ (рис. 48), восстановление магнетита Fe_3O_4 до Fe может происходить только при температуре ниже 570°C .

Зависимость константы равновесия реакции (VII-1) от температуры, согласно [68], выражается уравнением

$$\lg K_p = -\frac{5502}{T} + 4,66.$$

Изучению реакции восстановления цементита (VII-2) посвящено много работ. Диаграмма равновесия для реакции газовых смесей $\text{H}_2 + \text{CH}_4$ с железом и его карбидом [107] приведена на рис. 49. Из него следует, что при относительно низкой температуре (300—450 °C) равновесие реакции (VII-2) сдвинуто вправо. Следует также отметить, что при более высоких температурах протекание реакции (VII-2) осложняется наличием побочной реакции (VII-3) разложения метана на углерод и водород, которая при-

водит к науглероживанию железа. Константа равновесия диссоциации метана, по данным Льюиса и Рендала [108], изменяется в зависимости от температуры согласно уравнению

$$\lg K_p = -\frac{3566}{T} + 3,32 \lg T + 0,175 \cdot 10^{-3} T - 0,043 \cdot 10^{-6} T^2 - 5,68.$$

Кривые равновесия для
реакции (VII-3) в зависи-

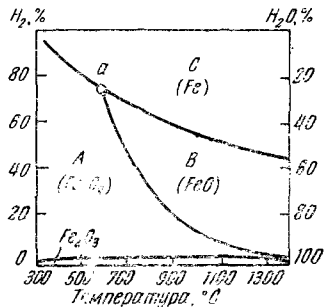
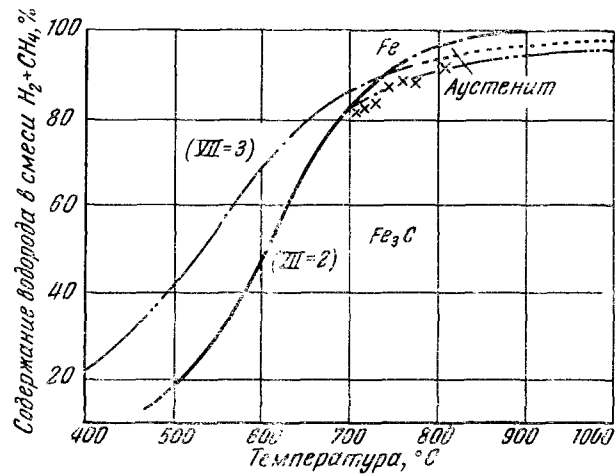


Рис. 48. Диаграмма состояния $\text{Fe}-\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$. Точка a соответствует сосуществованию трех фаз

мости от температуры и давления приведены на рис. 50. Как видно из рисунка, при относительно низкой температуре (300—400 °С) метан является достаточно стойким соединением.



Гис. 49. Диаграмма равновесия для реакций газовых смесей $N_2 + CH_4$ с железом и его карбидом

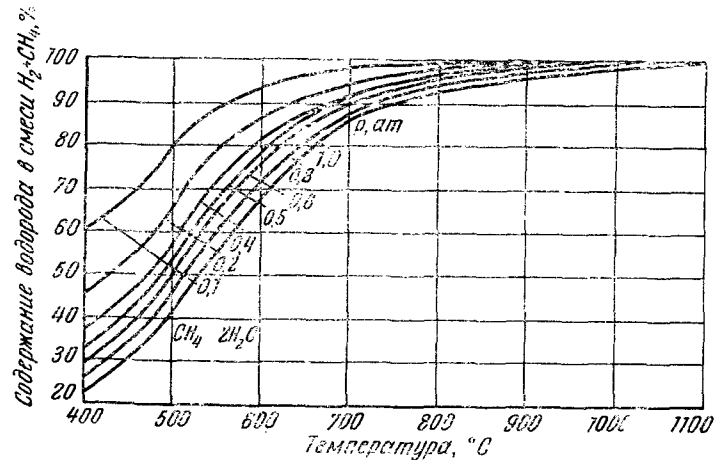


Рис. 50. Диаграмма равновесия для реакции $\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2$

На основании имеющихся данных, карбид железа Fe_3C может быть удален из порошков карбонильного железа сравнительно легко. Практически взаимодействие его с водородом начинается уже при температуре около 250°C . Значительно труднее удалить из карбонильного железа элементарный углерод, содержание которого в порошке иногда достигает $0,02\text{--}0,03\%$, так как он начинает реагировать с водородом с достаточной скоростью только при температуре выше 400°C .

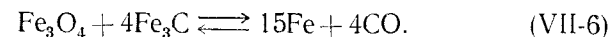
Нитрид железа Fe_4N при температуре около 350°C легко реагирует с водородом по реакции (VII-4). Кроме того, при температурах около 400°C он распадается на элементы [107].

Диссоциация аммиака по реакции (VII-5) проходит полностью при температуре 400°C [107]. В соответствии с известными положениями повышение содержания водорода в смеси $\text{H}_2 + \text{NH}_3$ будет соответствовать сдвигу равновесия реакции (VII-4) вправо и в то же время подавлять реакцию (VII-5).

Таким образом, из приведенного анализа условий протекания реакций (VII-1) — (VII-5) необходимо сделать вывод, что термическую обработку порошков карбонильного железа в атмосфере водорода целесообразно проводить при возможно более низких температурах (в интервале $300\text{--}400^\circ\text{C}$) и значительном избытке водорода с непрерывным удалением продуктов реакции. Практически это достигается длительной обработкой порошков при указанных температурах в токе водорода, причем наиболее медленно протекает реакция удаления углерода (VII-2). Поэтому именно она лимитирует продолжительность процесса термообработки.

Комплекс физико-химических процессов, проходящих при взаимодействии водорода с порошком карбонильного железа, до настоящего времени полностью не изучен. Имеются лишь работы, посвященные исследованию системы водород — железо. Из этих исследований следует, что в данном случае имеют место процессы поверхностной и активированной адсорбции, диффузии, растворения и химического взаимодействия [109]. Возможно, порошки карбонильного железа, отличающиеся сильно развитой поверхностью, в условиях термообработки легко адсорбируют водород, что способствует ускорению протекания реакций (VII-1), (VII-2) и (VII-4).

Кроме процесса термической обработки в среде водорода, имеющиеся в порошке карбонильного железа примеси углерода и кислорода могут быть также удалены в результате взаимодействия их между собой при нагревании порошка в вакууме — при этом реакция взаимодействия между карбидами и окислами железа протекает по уравнению



Такой метод термической обработки карбонильного железа применялся фирмой «И. Г. Фарбениндустри» в тридцатых годах.

2 Структурные изменения порошка карбонильного железа при термообработке

Для лучшего понимания механизма обезуглероживания карбонильных порошков, что особенно важно при получении железа особой чистоты и компактного железа для металлургии, необходимо изучить структурные изменения, происходящие в частицах порошка при его термообработке в среде водорода. Исследование этих изменений удобно производить по методике, разработанной Шлехтом и Шубардтом [110].

Согласно этой методике порошок карбонильного железа засыпают в пористые трубки Макварда и в течение 24 ч нагревают в токе водорода при различных температурах в интервале от 400 до 1200°C . При этом порошок спекается и его вынимают из трубок в виде стержней.

Микрофотографии шлифов таких стержней, полученных Шлехтом и Шубардтом в различных условиях термообработки порошка, приведены на рис. 51. Из рисунка видно, что при 400°C луковичная структура частиц карбонильного железа начинает исчезать. Внутри каждой частицы возникают хорошо видимые на фотографии кристаллы; одновременно происходит рост зерен. Связь отдельных частиц порошка друг с другом еще незначительна. При 500°C величина кристаллов практически не возрастает, однако частицы карбонильного железа начинают срастаться. При 600°C срастание частиц происходит в еще большей степени, одновременно с этим кристаллы увеличиваются в два—три раза по сравнению с предыдущими шлифами. При 650°C размер кристаллов уже ста-

новится соизмеримым с размером самих спекшихся частиц. Каждая частица при этом состоит всего из трех-четырех кристаллов. При 700 °С контуры частиц порошка едва различимы. Образующиеся кристаллы по своим размерам

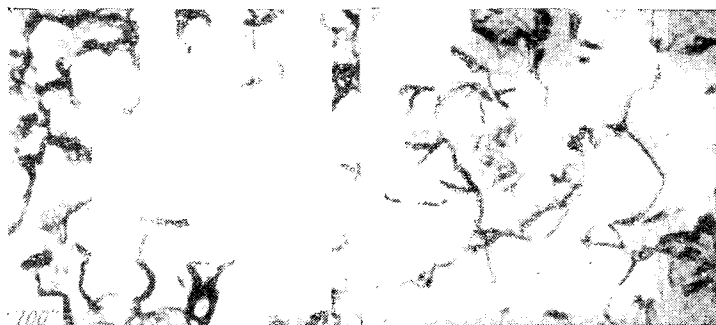
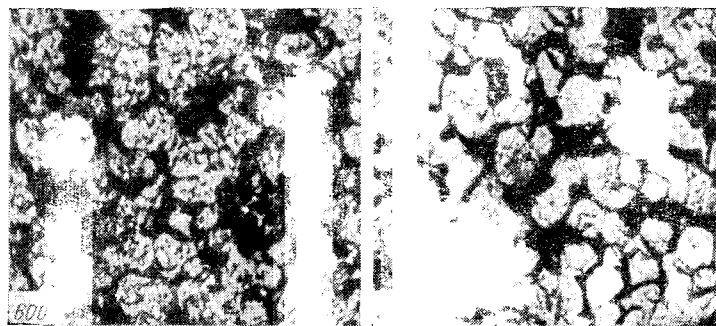
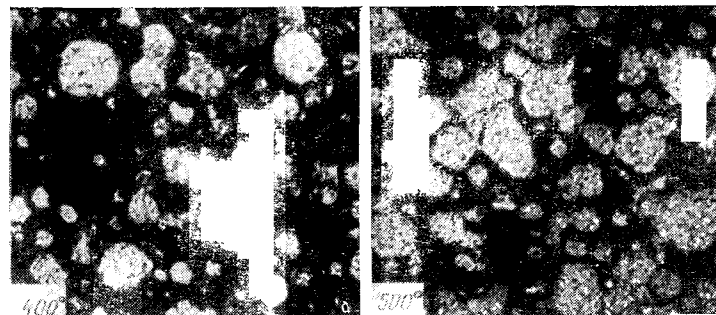
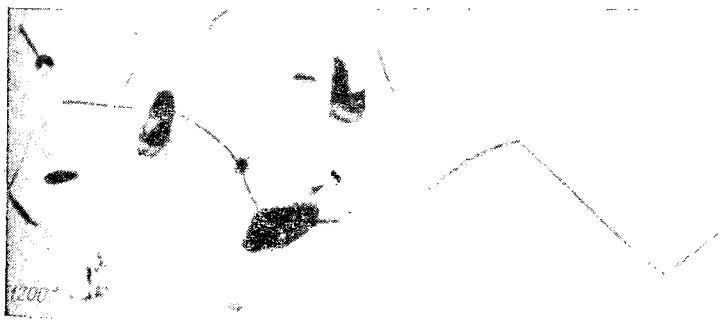
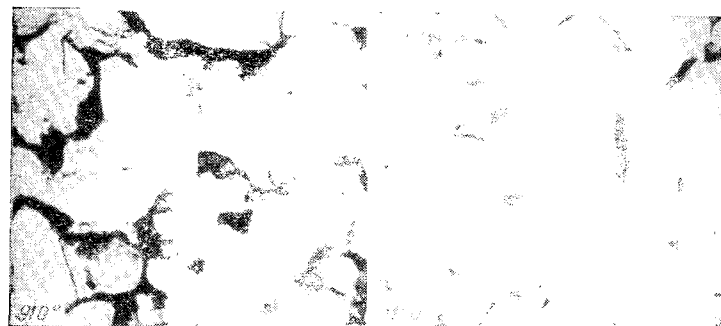


Рис. 51. Структурные изменения порошка карбонильного железа при

уже превосходят прежние частицы, однако некоторые из них еще достаточно удалены друг от друга. При 800 °С они сближаются; продолжается дальнейший рост зерна. Зерна срастаются в большие кристаллы по мере дальнейшего увеличения температуры до 1100 и 1200 °С. На последней фотографии изображен шлиф с материала, полученного при 1000 °С и подвергнутого прокатке. Из фотографии видно, что такой материал ничем не отличается от обычного железа, полученного металлургической плавкой с последующей прокаткой. Таким образом порошок карбонильного железа обладает исключительно легкой спекаемостью по сравнению со всеми другими типами порошкового железа. Это его свойство, по-видимому, обусловливается такими факторами, как исключительная чистота металла, низкая температура его образования и высокая дисперсность частиц. Поэтому порошки карбо-



термообработке в токе водорода. $\times 750$.

нильного железа являются наиболее подходящим исходным материалом для получения металлического железа особой чистоты, а также для широкого использования в порошковой металлургии.

3 Термическая обработка карбонильного железа в восстановительной среде

Как указывалось, термическая обработка порошков карбонильного железа в токе водорода без спекания их частиц позволяет существенно повысить магнитную проницаемость материала. С этой целью в промышленности применяются различные типы установок, предназначенных для осуществления процесса.

Установка фирмы «И. Г. Фарбениндустри» состоит из горизонтальной трубчатой печи длиной 0,5 м и диаметром 0,3 м. Порошок обрабатывают при 350 °С. Его загружают в лодочки по 150 кг в каждую. Полученный в результате термообработки порошок содержит примерно 0,1 % С, 0,1 % О и 0,01 % N. Магнитная проницаемость сердечников, изготовленных из такого порошка, составляет около 48 гс/э.

Повышение температуры термообработки до 450—500 °С приводит к полному освобождению порошка от углерода и кислорода, но сопровождается заметным спеканием его частиц. Это делает необходимым дробление порошка, при котором сферическая форма частиц теряется. Магнитная проницаемость сердечников, изготовленных из такого порошка, возрастает примерно до 55 гс/э.

В ГДР на заводе «Лейна-верке» им. В. Ульбрихта термическая обработка порошкового карбонильного железа производится при температуре 500 °С в печи с наружным электрообогревом [111]. Перед подачей в печь водород увлажняется и нагревается. Порошок загружают на противни равномерным слоем толщиной 2—3 см. 15—20 противней устанавливают в печь друг на друга. При использовании исходного порошка с содержанием 0,8 % С, 0,6 % О и 0,8 % N после термообработки он содержит 0,03—0,1 % С, 0,1—0,25 % О и 0,03—0,05 % N. Магнитная проницаемость сердечников, изготовленных из такого порошка, составляет 33—40 гс/э.

В ФРГ на заводе «Бадише-анилин унд сода-фабрик» в качестве промышленного метода получения порошков

карбонильного железа с высокой магнитной проницаемостью также используется способ их термообработки в токе водорода в неподвижном слое. Получаемый при этом порошок выпускается с различным содержанием примесей: 0,04—0,05 % С, 0—0,15 % О и 0,05 % N. Магнитная проницаемость сердечников, изготовленных из таких порошков, колеблется от 40 до 70 гс/э [112].

Как отмечалось выше, при термообработке порошков карбонильного железа в атмосфере водорода реакция обезуглероживания порошка является лимитирующей. В наших экспериментах по подбору оптимальных условий термообработки порошкового карбонильного железа марки Р-10, проводимой в токе водорода при неподвижном слое толщиной 3—5 см, установлено, что до температуры 350 °С обезуглероживание порошка практически не происходит. При 370—380 °С удаление углерода из порошка идет уже с заметной скоростью (рис. 52). Спекания порошка при этом не наблюдается.

Количество водорода, подаваемого при термической обработке, существенно влияет на скорость обезуглероживания порошка карбонильного железа. Так, при подаче водорода 5 л/ч на 1 кг порошка обезуглероживание еще не происходит. При подаче водорода 10 л/ч процесс идет с заметной скоростью, которая увеличивается с возрастанием подачи водорода до 20 л/ч. Дальнейшее повышение количества подаваемого водорода до 30 л/ч на 1 кг порошка уже не

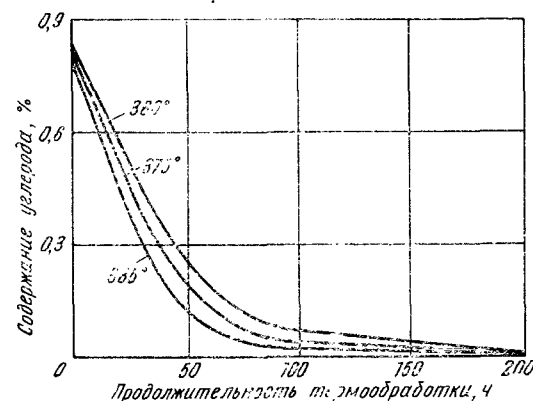


Рис. 52. Влияние температуры термообработки на содержание углерода в порошке

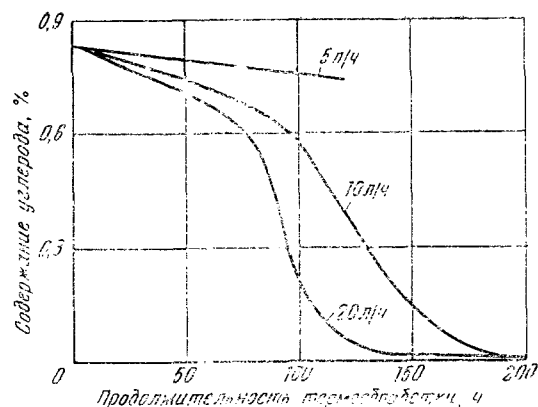


Рис. 53. Влияние подачи водорода на скорость обезуглероживания порошка карбонильного железа

сокращает продолжительность обработки. Влияние количества подаваемого водорода на скорость обезуглероживания порошка показано на рис. 53.

Применение в качестве исходного сырья более мелкого порошка ускоряет процесс термообработки (рис. 54). Несмотря на то что описанный метод термообработки порошков карбонильного железа в неподвижном слое

при температуре 350—400 °С прост по аппаратному оформлению, серьезным недостатком его является большая продолжительность процесса, обусловленная малой величиной скорости реакции карбида железа с водородом при этой температуре. Ускорение процесса путем повышения температуры до 450—500 °С, как отмечалось, приводит к спеканию порошка и образованию на его поверхности плотной корки, которая затрудняет диффузию водорода и препятствует удалению газообразных продуктов реакции.

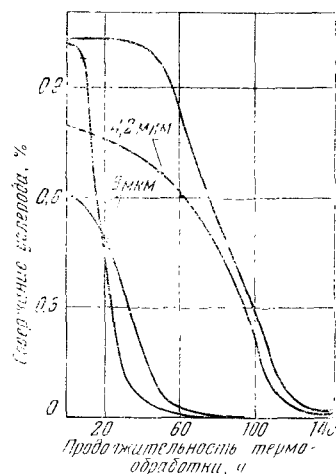


Рис. 54. Влияние размера частиц порошка на скорость обезуглероживания

Предотвратить спекание порошка при его термообработке в токе водорода можно несколькими путями.

Так, Шлехт предлагает вести термообработку порошка при температуре, не превышающей 350 °С, под давлением водорода 200 ат. При этих условиях из порошкового карбонильного железа с 0,8 % С был получен порошок, содержащий только 0,014 % С [110]. Микроскопическое исследование такого порошка показало практическое отсутствие конгломерирования его частиц при сохранении их сферической формы. Однако метод, описанный Шлехтом, из-за его сложности может иметь только лабораторное применение.

На практике спекание порошков карбонильного железа при их термообработке предотвращают методом предварительной изоляции поверхности частиц порошка защитной микропленкой из какого-либо трудновосстанавливаемого соединения. В качестве изолирующих веществ обычно используют окислы таких металлов, как алюминий, магний, кремний и др. [113]. Изоляция поверхности частиц порошка производится либо механическим смешением его с соответствующим веществом, либо химическим осаждением изоляционной пленки на частицы порошка.

В качестве изолирующих присадок при механическом смешении используют силикаты кальция, алюминия, железа, бария и меди, количество которых обычно не превышает 0,5 % от массы порошка. Смесь порошка с присадкой тщательно перемешивается в смесителе барабанного типа в атмосфере инертного газа. Например, по патентным данным¹, 40 кг порошка карбонильного железа перемешивается в течение 3 ч с 80 г силиката кальция в атмосфере газовой смеси, состоящей из 83 % N₂ и 17 % CO₂. Термообработка изолированного таким способом порошка при температуре 550 °С в течение 10 ч в неподвижном слое не сопровождается спеканием и конгломерированием его частиц.

В наших работах показана возможность предотвращения спекания порошков карбонильного железа при их термообработке в токе водорода при температуре 550—600 °С путем предварительного нанесения на поверхность частиц порошка изолирующей пленки окислов алюминия,

¹ Патент (англ.) № 731152 и патент (австр.) № 172648.

кремния, магния и цинка [22]. Нанесение пленки Al_2O_3 , MgO и ZnO производится химическим осаждением на поверхность частиц порошка гидроокиси соответствующего металла, которая при термообработке порошка переходит в окись. Нанесение пленки SiO_2 производится путем обработки порошка бензольным раствором тетраэтоксисилана, который под воздействием влаги при температуре около 400°C переходит в SiO_2 . Использование описанных методов предварительной изоляции частиц порошкового карбонильного железа для предотвращения их спекания при термообработке позволяет существенно сократить этот процесс и получать порошки, обладающие высокими электромагнитными характеристиками.

4 Получение железа особой чистоты

Порошки наиболее чистого железа в настоящее время производят тремя методами: водородным восстановлением чистой окиси железа, электролизом водных растворов солей железа и карбонильным методом. Химический состав порошков железа, полученных указанными методами, приведен в табл. 22. Из данных табл. 22 следует, что карбонильный метод обеспечивает получение порошков железа наиболее высокой чистоты.

Как отмечалось, такая чистота карбонильного железа обуславливается сравнительно низкой температурой процесса разложения карбонила и проведением его в свободном объеме аппарата, что исключает существенные загрязнения получаемого порошка примесями из аппаратуры. При этом высокая чистота исходного продукта — пентакарбонила позволяет получить железо, свободное от обычно сопутствующих ему примесей S, P, Mn, Si, As, Cu.

Таблица 22

Химический состав железных порошков, % (по массе)

Порошок	C	O	N	Ni	Si	Mn	Cu	Al	P	S
Карбонильный . . .	1,0	1,0	1,0	0,02	Следы				0,002	—
Электролитический	0,01	3,5	—	—	0,01	0,01	—	—	0,005	—
Восстановленный из чистой окиси железа	0,05	0,4	—	—	0,35	0,15	—	—	0,01	0,01

Таким образом, порошковое карбонильное железо является высоко чистым химическим продуктом, содержащим только технологические примеси, к которым, помимо углерода, кислорода и азота, относится также никель. Примесь никеля в карбонильном порошке обуславливается наличием его в пентакарбониле железа, где никель находится в виде тетракарбонила. Обычно содержание никеля в пентакарбониле железа составляет около 0,01 %, а в первичном порошке карбонильного железа оно возрастает до 0,03 %.

Удаление каким-либо путем никеля непосредственно из порошка карбонильного железа, очевидно, не представляется возможным. Поэтому такой очистке должен подвергаться исходный пентакарбонил железа. Однако очистка его от тетракарбонила никеля химическим путем также не возможна, так как оба карбонила близки по своим свойствам.

По этой причине очистка пентакарбонила железа от примеси тетракарбонила никеля может основываться только на различии в их физических свойствах. Известно, что упругость насыщенного пара карбонила никеля в несколько раз выше, чем упругость пара пентакарбонила железа, при одинаковой температуре, поэтому для разделения этих карбониллов на практике обычно используют метод ректификации. Однако проведенные исследования показывают, что применение этого метода для очистки пентакарбонила железа от следов карбонила никеля вызывает серьезные затруднения.

В связи с этим для снижения содержания никеля в техническом пентакарбониле железа нами предложен метод отдувки тетракарбонила никеля инертным газом при температуре $40-60^\circ\text{C}$ с последующей перегонкой пентакарбонила железа. При этом содержание никеля в пентакарбониле железа удается снизить до 0,0001—0,0002 %. К сожалению, данный метод еще не осуществлен в промышленном масштабе. В соответствии с изложенным в настоящее время получение особо чистого железа в производственном масштабе и для исследовательских целей сводится к термообработке порошков карбонильного железа в неподвижном слое в восстановительной среде.

Нами разработана технология получения порошкового железа особой чистоты классов А-1, А-2 и В-3. По этому методу первичный порошок карбонильного железа от

примесей углерода, кислорода и азота очищают также путем его термообработки в атмосфере водорода в герметичных контейнерах, установленных в муфельных печах. Исходный порошок карбонильного железа загружают на противни слоем 20—30 мм, которые располагают в контейнере один над другим в три яруса. Одновременная загрузка порошка в контейнер составляет 5—10 кг. В процессе термообработки порошок периодически перемешивается. Схема получения особо чистого порошкового железа показана на рис. 55.

Чтобы выяснить пригодность карбонильного железа различных типов для получения железа особой чистоты, в работе опробовали порошки, полученные при различных условиях разложения пентакарбонила железа. Влияние этих условий на скорость обезуглероживания порошков показано на рис. 56. Как видно из рисунка, в первые часы термообработки содержание углерода в порошках, полученных при высокой температуре аппарата разложения, выше, чем в порошках, полученных при более низкой температуре. Однако после 50 ч термообработки, когда содержание углерода в порошках снижается до 0,1 %, эта разница сглаживается.

Большой интерес представляет использование в качестве исходного сырья карбонильных порошков, полу-

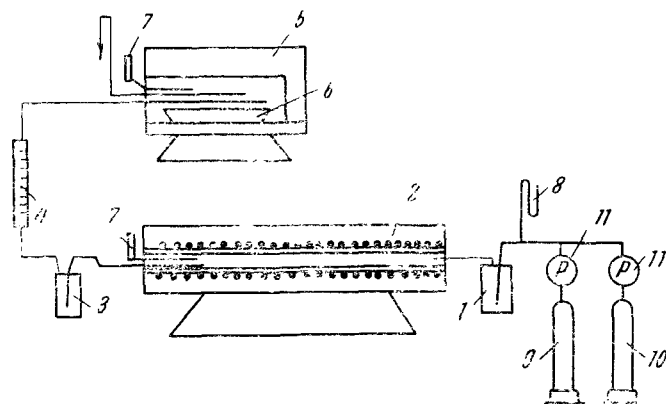


Рис. 55. Схема получения особо чистого порошкового железа: 1 — осушитель с CaCl_2 ; 2 — трубчатая печь с медной стружкой; 3 — осушитель с P_2O_5 ; 4 — ротаметр; 5 — муфельная печь; 6 — противень с порошком; 7 — термопары; 8 — манометр; 9 и 10 — баллоны с азотом и водородом; 11 — редукторы давления

ченных при падающем температурном режиме по высоте аппарата разложения (см. гл. VI). Эти порошки содержат углерод в количестве 0,6—0,7 %, причем обезуглероживание их проходит значительно быстрее: уже через 20 ч термообработки содержание углерода в порошках составляет сотые доли процента, а через 50 ч — тысячные доли.

Таким образом, в качестве исходного первичного порошка карбонильного железа для получения особо чистого железа классов А-1 и А-2 можно использовать порошок марки Р-10 (по СТУ-12 № 10210—62). Для изготовления же порошка класса В-3, содержание углерода в котором не должно превышать 0,003 %, в качестве исходного необходимо использовать порошок, полученный при падающем температурном режиме аппарата разложения. Условия получения особо чистого карбонильного железа классов А-1, А-2 и В-3 приведены в табл. 23.

Для предотвращения даже легкого спекания порошка в начале его термообработки подъем температуры до рабочей производится постепенно в течение 10 ч. В помещениях, где изготавливается железо особой чистоты, должны поддерживаться стерильные условия. Опытное производство порошкового железа особой чистоты по

Таблица 23

Режимы получения порошков
особо чистого карбонильного железа¹

Класс порошка	Температура обработки, °С	Продолжительность обработки, ч
А-1	360—370	50
А-2	360—370	80
В-3	350—360	80

¹ Расход водорода 20 л/ч на 1 кг.

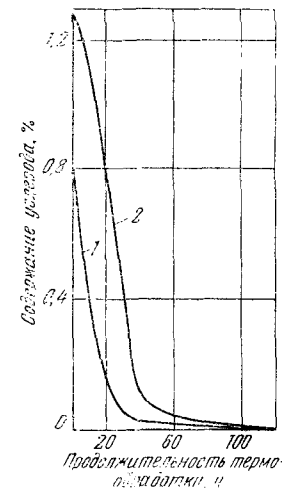


Рис. 56. Зависимость скорости обезуглероживания карбонильных порошков от условий их получения: 1 — подача карбонила 10 л/ч и температура 260—270 °С; 2 — подача карбонила 10 л/ч и температура 300—320 °С

описанной выше технологии осуществлено на Редкинском опытном заводе. Химический состав получаемых при этом порошков приведен в табл. 24.

Химический состав порошков особо чистого карбонильного железа

Класс порошка	Содержание примесей, %						
	N	Al	Ca	Si	Co	Mg	Cu
A-1	—	—	—	$2 \cdot 10^{-2}$	—	$< 2 \cdot 10^{-2}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$
A-2	—	—	—	$5 \cdot 10^{-4}$	—	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
B-3	$< 4 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$< 5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Чувствительность метода определения	$4 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$

Продолжение табл. 24

Класс порошка	Содержание примесей, %						Технические условия
	Mn	Ni	Pb	C	Cr	Zn	
A-1	—	$3 \cdot 10^{-2}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-2}$	—	—	EY 177—59
A-2	—	$< 2 \cdot 10^{-2}$	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-2}$	—	—	EY 185—60
B-3	$< 5 \cdot 10^{-5}$	$< 5 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$< 3 \cdot 10^{-4}$	$< 3 \cdot 10^{-4}$	EY 220—61
Чувствительность метода определения	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	—

МЕХАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА Порошкового карбонильного ЖЕЛЕЗА VIII Глава

Под механической обработкой порошков карбонильного железа подразумевают процессы их дополнительной обработки, связанные с воздействием на частицы материала только механических сил (удара, трения, центробежной силы и др.). Такой обработке подвергают как первичные порошки, полученные непосредственно в аппарате разложения пентакарбонила железа, так и порошки, прошедшие термическую обработку. Механическая обработка порошков карбонильного железа практически не связана с какими-либо химическими процессами, приводящими к изменению их состава. Целью такой обработки является улучшение гранулометрического состава порошков и связанное с ним повышение их электромагнитных параметров (добротность), а в некоторых случаях отделение от порошков случайных примесей.

1 Размол порошков

Как указывалось, порошки карбонильного железа состоят в основном из частиц правильной сферической формы. Однако некоторая часть этих частиц в процессе термического разложения пентакарбонила железа спекается в конгломераты произвольной формы и размеров. Наличие таких конгломератов существенно ухудшает электромагнитные свойства порошков и изготавливаемых из них магнитодиэлектрических сердечников. Поэтому выгружаемые непосредственно из аппарата разложения первичные порошки карбонильного железа должны быть в максимальной степени освобождены от конгломератов, что достигается их размолотом. Сущность этой операции

заклучается в разрушении только конгломератов; сами же частицы сферической формы при этом остаются без изменения.

На производстве порошки размалывают, как правило, в шаровых или вибрационных мельницах, причем характер происходящих здесь физических процессов в обоих случаях одинаков.

В шаровой мельнице (рис. 57) конгломераты частиц порошка одновременно подвергаются сжатию, удару и истиранию. При этом наружные слои частиц и их поверхностная энергия непрерывно меняются. Одновременно при размоле порошка в среде воздуха происходит незначительное окисление поверхности его частиц. Кроме того, в связи с процессом трения изменяются температурные условия размола [2].

Несмотря на такое разнообразие действующих факторов, имеются определенные закономерности процесса разрушения конгломератов, которые носят в основном эмпирический характер. Кик установил, что энергия, необходимая для разрушения конгломератов размером 1 мм прямо пропорциональна их объему и не зависит от количества и размера получаемых при этом более мелких частиц [114]. Согласно исследованиям Риттингера [1], для конгломератов размером 1 мм эта характеристика пропорциональна энергии образования новой поверхности.

На практике обычно устанавливают простые факторы, обуславливающие оптимальный режим разрушения конгломератов порошка в конкретной шаровой мельнице. К ним относятся: а) материал, размер и количество шаров; б) объем загружаемого порошка; в) скорость вращения

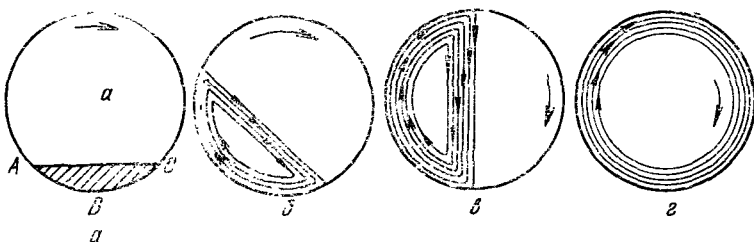


Рис. 57. Схема движения шаров в шаровой мельнице:
а — режим скольжения; б — режим перекатывания; в — режим свободного падения; г — движение шаров при критической скорости вращения

барабана мельницы; г) продолжительность операции. Следует отметить, что скорость вращения ограничивается необходимостью не допускать совпадения траекторий движения шаров и барабана, а иногда и величиной износа корпуса барабана.

При размоле порошка в вибрационных мельницах также происходит разрушение спекшихся конгломератов, причем продолжительность размола здесь сокращается в несколько раз. Это объясняется тем обстоятельством, что при виброразмолу шары вращаются как единое целое и, кроме того, каждый из них вращается самостоятельно [115]. Схема вибромельницы показана на рис. 58.

Размол порошков карбонильного железа на производстве повышает показатель их относительной добротности, однако при излишней длительности операции (до 24 ч) он может несколько снизить другой важный параметр — эффективную магнитную проницаемость материала. Исследования [23] показали, что разрушение конгломератов частиц порошка идет главным образом в течение первых 10—12 ч размола.

Наибольшему изменению гранулометрического состава при размолу подвергаются те порошки из аппарата разложения, которые являются более конгломерированными. По мере разрушения конгломератов повышается добротность сердечников, изготовленных из порошка с применением одинарной изоляции частиц. У сердечников, изготовленных с применением двойной изоляции (жидкое стекло плюс фенол-формальдегидная смола), добротность практически не меняется из-за высокой прочности изолирующей пленки. Что касается магнитной проницаемости

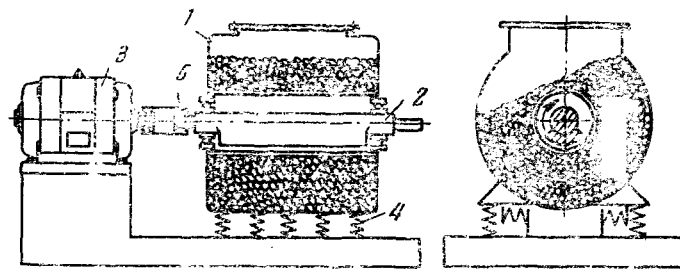


Рис. 58. Схема вибромельницы:
1 — кожух; 2 — вибратор; 3 — электродвигатель; 4 — пружины; 5 — упругая муфта

то длительный размол приводит к некоторому ее снижению в обоих случаях [23].

Аналогичные закономерности наблюдаются и при размоле порошков карбонильного железа в вибромельницах при соответственном сокращении времени операции. Подбор оптимальных условий размола должен проводиться в соответствии с приведенными общими зависимостями применительно к конкретному размалывающему устройству и типу порошка.

2 Смешение и просев порошков

Для усреднения однотипных порошков карбонильного железа и для освобождения их от случайных механических примесей и крупных конгломерированных частиц на производстве применяют смешение и просев порошков.

Однотипные порошки от различных операций обычно смешивают в размольном оборудовании, т. е. в шаровых или вибрационных мельницах, а просеивают — на механических и вибрационных ситах.

При смешении порошок загружают в барабан мельницы без шаров или с небольшим количеством шаров; затем его перемешивают в течение 2—3 ч. После этого

порошок обычно просеивают. При использовании механического сита порошок загружают в бункер, откуда он поступает в наклонно вращающийся барабан, обтянутый металлической сеткой. По мере продвижения порошка по барабану частицы его проходят через отверстия сетки и сыпаются в приемники (рис. 59).

Вибрационное сито более производительное и представляет собой горизонтально вибрирующую раму с натянутой сеткой, на которую непрерывно

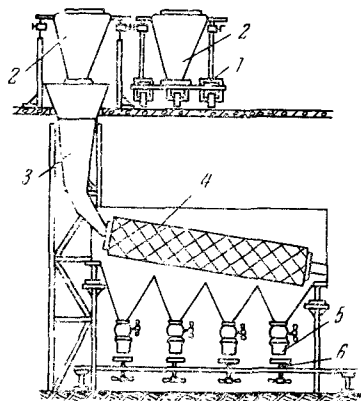


Рис. 59. Схема механического сита: 1 — тележка; 2 — бункер с исходным порошком; 3 — направляющий конус; 4 — наклонный вращающийся барабан с металлической сеткой; 5 — сборник порошка; 6 — прижимной винт

поступает порошок. Просеянный порошок отбирается снизу.

Для просева порошка используют металлические сетки со стандартным размером квадратных ячеек. После просеивания порошок размалывают, а затем просеивают вторично.

3 Фракционирование порошков по размерам частиц

В ряде случаев первичные порошки карбонильного железа, являющиеся почти всегда полидисперсными, необходимо разделить на отдельные фракции, которые содержали бы частицы строго определенных размеров. Выделение таких фракций из карбонильных порошков с размерами частиц от 1 до 10 мкм до последнего времени было значительно затруднено из-за высокой дисперсности продукта. Применение для этой цели даже лучших промышленных классификаторов спирального типа [115—118] оправдало себя лишь частично. Только в результате работ последних лет был предложен и осуществлен в промышленном масштабе способ фракционирования порошков карбонильного железа в серии последовательно соединенных циклонов с уменьшающимися габаритами по ходу газа. Сепарация порошков в такой системе позволяет выделить четкие фракции материала, различающиеся по размерам частиц всего на 1 мкм. При необходимости отделять только крупные частицы (>5 мкм) представляет интерес также метод сепарации порошка карбонильного железа в вертикальных насадках.

Сепарация порошков в спиральных классификаторах

Принцип работы такого классификатора заключается в разделении полидисперсного порошка на две фракции под действием на его частицы двух противоположно направленных сил, находящихся в равновесии относительно частиц строго определенного размера.

Сепарация осуществляется в плоской цилиндрической камере, продуваемой потоком воздуха или какого-либо другого газа по спиральной траектории. Состояние равновесия сил в спиральном потоке изображено на рис. 60.

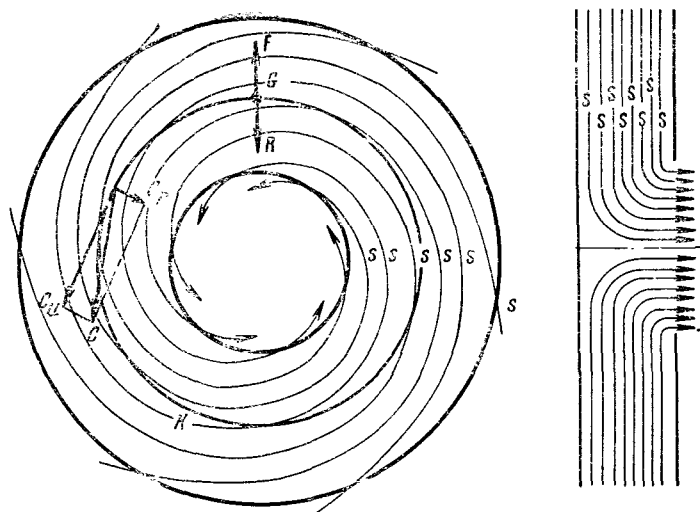


Рис. 60. Схема сил, действующих на частицы:
 s — спиральные траектории газового потока; G — частица; C_u — касательная составляющая; C_r — радиальная составляющая; C — суммарная сила; K — круговая траектория движения частицы; F — центробежная сила; R — сила сопротивления трению при движении частицы

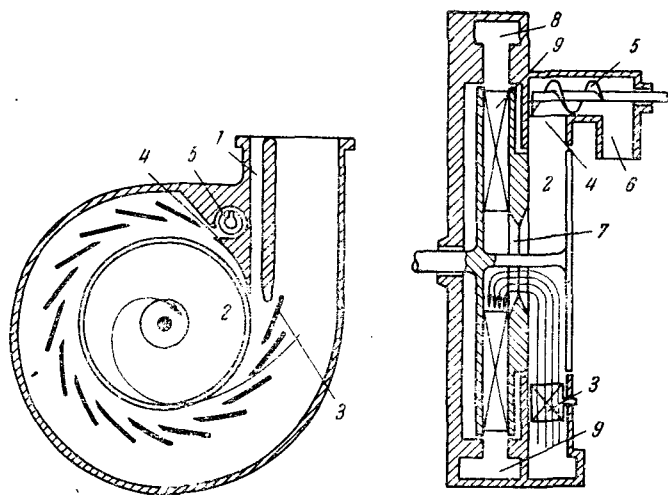


Рис. 61. Схема спирального газового классификатора

Частица G находится под воздействием равновесия сил, соответствующих границе разделения: касательной C_u и радиальной C_r . Обе эти силы для частиц строго определенного размера равны между собой. Для более крупных частиц определяющей является центробежная сила F , пропорциональная квадрату C_u . Для более мелких частиц определяющей является сила трения, пропорциональная диаметру частиц. Поэтому крупные частицы будут удаляться наружу, а мелкие уноситься потоком газа.

Для полноты разделения фракций порошка необходимо, чтобы равновесие сил для частиц определенного размера имело место во всех точках камеры классификатора. Для этого в целях устранения нежелательных последствий воздействия боковых стенок и камеры последние вращаются по окружности со скоростью, соответствующей касательной C_u .

Схема работы спирального классификатора изображена на рис. 61. Через загрузочную полость 1 полидисперсный порошок поступает в сепарационную камеру 2 и движется по направляющим лопаткам 3 в направлении потока газа. Газ отбирает все мелкие частицы из общей массы порошка. Крупная фракция снимается ножом 4, захватывается шнеком 5 и через патрубок 6 выгружается наружу. Мелкая фракция выходит из камеры вместе с газом через центральный выход 7 и с помощью вентилятора 8, приводящего в движение поток газа, выводится через спиральный кожух 9 в отдельный сборник. Граница разделения легко устанавливается общим изменением крутизны спирали потока, наклоном направляющих лопаток по градуировочной таблице, а также изменением скорости потока.

Существенным недостатком описанного классификатора является невозможность отделения частиц размером $< 2,5$ мкм, а также одновременного разделения полидисперсного порошка более чем на две фракции.

Сепарация порошков в серии циклонов

Как показали работы [16—18], четкое фракционирование порошков карбонильного железа достигается в системе, состоящей из нескольких последовательно соединенных циклонов, уменьшающихся по размерам. Циклоны рассчитывают таким образом, чтобы по ходу газа со

взвесью карбонильного железа из нее выделялись все более мелкие фракции порошка.

Выражение для высоты отдельного циклона, являющееся основным уравнением процесса газовой сепарации порошка, согласно [16—18], будет иметь вид:

$$H_{ц} = A \frac{R_1 h (1 + \alpha)}{d^2 v_{вх}} \ln \alpha,$$

где $A = \frac{4,5 \cdot 1,7^2 \cdot g \mu}{\pi \gamma_m}$;

R_1 — радиус внутреннего патрубка циклона, м;

h — высота патрубка, м;

d — диаметр частицы, м;

$v_{вх}$ — скорость движения газа на входе в циклон, м/сек;

$\alpha = \frac{R_2}{R_1} = 1,5 \div 1,8$ (R_2 — радиус цилиндрической части циклона, м);

μ — коэффициент динамической вязкости газа, кг·сек/м²;

γ_m — плотность частицы, кг/м³.

Это уравнение справедливо для определения суммарной высоты нескольких последовательно соединенных циклонов, в каждом из которых требуется выделить определенную тонкодисперсную фракцию порошка. Анализ уравнения показывает, что чем меньший размер частиц порошка требуется выделить, тем большая суммарная высота должна быть у последовательно соединенных циклонов. Поэтому для работы системы таких циклонов будет справедливо положение о наиболее легком выделении фракций с более мелкими размерами частиц. Четкое разделение фракций с большими размерами частиц будет затруднено.

Из приведенного уравнения также следует, что увеличение скорости газа во входном патрубке позволяет уменьшить размеры циклона или их общее число. Этот вывод можно сделать и из того, что увеличение числа оборотов газового потока увеличивает центробежную силу, а это приводит к сокращению траектории частицы. Поэтому чем более тонкий порошок необходимо выделить, тем меньше должны быть размеры циклона, тем большей может быть производительность компактной аппаратуры.

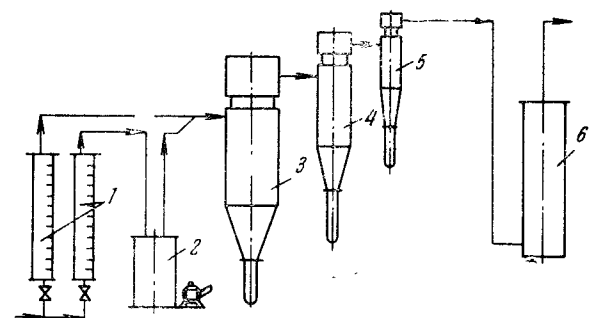


Рис. 62. Схема опытной установки сепарации:

1 — ротаметры; 2 — бункер-питатель; 3 — циклон № 1 ($\varnothing = 150$ мм, $H = 500$ мм); 4 — циклон № 2 ($\varnothing = 120$ мм, $H = 400$ мм); 5 — циклон № 3 ($\varnothing = 100$ мм, $H = 300$ мм); 6 — фильтр

Следует иметь в виду, что уменьшение размеров циклонов и увеличение скорости потока газа можно производить до определенных оптимальных границ, так как повышение осевых скоростей газа в циклоне значительно снижает эффект осаждения частиц. Сепарационная установка может состоять, например, из трех (рис. 62) последовательно соединенных циклонов, в которые поступает поток частиц порошка, взвешенных в газе. Очищенный от масла и механических примесей в фильтре и освобожденный от влаги в осушителе рабочий газ разветвляется на два потока. Основной поток ($\frac{4}{5}$ общего количества) направляется в циклон № 1. Второй поток поступает в бункер-питатель, где захватывает частицы порошка и переносит их в основной поток. Образовавшийся поток частиц в газе поступает на сепарацию, проходя последовательно циклоны № 1, 2, 3 и конечный фильтр рукавного типа. В процессе сепарации в приемниках циклонов и фильтра осаждаются частицы порошка, образуя четыре фракции, различающиеся дисперсностью частиц.

В бункер-питатель (рис. 63) загружают определенное количество исходного полидисперсного порошка. На поверхности порошка помещают перфорированное кольцо, соединенное резиновым шлангом с патрубком для подачи газа. Другой патрубок, через который отводится поток частиц, взвешенных в газе, расположен над центром кольца. Корпус бункера-питателя прочно прикреплен к ме-

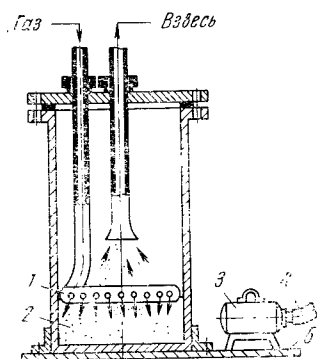


Рис. 63. Схема работы бункера-питателя:

1 — перфорированное кольцо;
2 — порошок; 3 — электродвигатель;
4 — эксцентрик;
5 — плита

таллической плите, вибрирующей от установленного на ней электродвигателя с вращающимся эксцентриком на валу.

Расход газа обычно колеблется в пределах от 3 до 6 м³/ч на 1 кг порошка. В качестве исходного сырья при сепарации на такой установке применяли порошки карбонильного железа класса Р-10 и Р-20 по СТУ-12 № 10210 — 62. Из этих порошков наиболее четко удается выделить фракцию с размером частиц 1—2 мкм. Эта фракция отбирается из циклона № 3 и конечного фильтра. Среднее содержание такой фракции составляет около 75%.

В настоящее время метод выделения четких фракций порошков карбонильного железа в серии последовательно соединенных циклонов осуществлен в промышленном масштабе [27].

Сепарация порошков в вертикальных насадках

Сепарацию порошков карбонильного железа в вертикальных насадках целесообразно производить в тех случаях, когда из порошка необходимо полностью выделить более дисперсную его фракцию, ограниченную определенным максимальным размером частиц. В этом процессе при воздействии газового потока на взвешенные частицы порошка более дисперсная его фракция уносится газом и затем выделяется в соответствующих фильтрах. Сепарация осуществляется обычно в вертикальных цилиндрических насадках (трубах); в качестве рабочего газа берут воздух или азот.

Сепаратор представляет собой вертикально установленную трубу, в нижнюю часть которой подается готовая взвесь порошка в газе. Скорость газового потока в трубе выбирают таким образом, чтобы частицы порошка меньше определенного размера оставались во взвешенном состоянии и уходили вместе с газом из верхней части трубы,

а фракции порошка с частицами больших размеров осаждались на дне трубы.

Нами были рассмотрены вопросы фракционирования порошкового карбонильного железа в вертикальных насадках под действием силы тяжести в среде реального газа. В результате проведенного анализа было установлено, что сферические частицы карбонильного железа диаметром примерно до 20 мкм при движении в потоке газа строго подчиняются известному закону Стокса, выражающемуся уравнением

$$v = \frac{(gd^2\delta - \Delta)}{18\mu}, \quad (\text{VIII-1})$$

где v — скорость падения частицы, м/сек;

d — диаметр частицы, мкм;

δ — плотность частицы, кг/м³;

Δ — плотность газа, кг/м³;

μ — динамическая вязкость газа, кг·сек/м².

Пренебрегая в уравнении (VIII-1) величиной Δ и подставив значения величины δ (для карбонильного железа $\delta = 7600$ кг/м³) и μ , получим основное расчетное уравнение для сепарации порошкового карбонильного железа в потоке воздуха:

$$v = 0,023 \cdot 10^{-2} d^2 \text{ м/сек.} \quad (\text{VIII-2})$$

Как отмечалось, уравнение (VIII-2) остается справедливым до размера частиц ~ 20 мкм, что подтверждается путем подстановки значения v в выражение критерия Рейнольдса $Re = \frac{vd\Delta}{\mu}$, которое принимает вид:

$$Re = \frac{q\Delta}{18\mu^2} \delta d^3. \quad (\text{VIII-3})$$

Подставив сюда значения величин q , Δ и μ , получим

$$d = 78,5 \sqrt[3]{\frac{Re}{\delta}} \text{ мкм.} \quad (\text{VIII-4})$$

Поскольку уравнение Стокса вполне применимо для значений критерия Рейнольдса $0 < Re < 0,1$ [119], подставив в (VIII-3) $Re = 0,1$ и $\delta = 7,6$ г/см³, получим максимальный диаметр $d = 18,5$ мкм.

В результате экспериментальных исследований было установлено, что уравнение (VIII-3) необходимо допол-

нить поправочным коэффициентом, величина которого составляет 1,5. Таким образом, фактическая скорость воздушного потока, необходимая для сепарации порошков карбонильного железа в вертикальной трубе всегда будет больше теоретической в 1,5 раза. При этом расход воздуха для выделения фракций порошка с заданным максимальным размером частиц определится из уравнения

$$Q = 0,975 D^2 d^2 \text{ м}^3/\text{ч}, \quad (\text{VIII-5})$$

где D — диаметр сепаратора, м;

d — максимальный диаметр частиц порошка, уносимых воздушным потоком, мм.

Фракционирование порошкового карбонильного железа в вертикальных цилиндрических сепараторах в настоящее время осуществлено в промышленном масштабе.

Принципиальная схема этого процесса изображена на рис. 64. Как видно из рисунка, порошок загружается в питатель, куда подается также воздух, тщательно очищенный от масла и влаги. В питателе воздух захватывает порошок, и взвесь его поступает в вертикальную сепарационную трубу. Частицы порошка, скорость осаждения которых меньше заданной скорости воздуха, поднимаются в верхнюю часть сепаратора и далее поступают в фильтр, где воздух полностью освобождается от порошка и уходит в атмосферу. Выделенная в процессе сепарации дисперсная фракция порошка из фильтра ссыпается в прием-

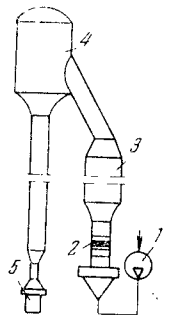


Рис. 64. Принципиальная схема фракционирования порошков в цилиндрическом сепараторе вертикального типа:

1 — расходомер газа; 2 — питатель; 3 — сепаратор; 4 — фильтр рукавного типа; 5 — сборник порошка

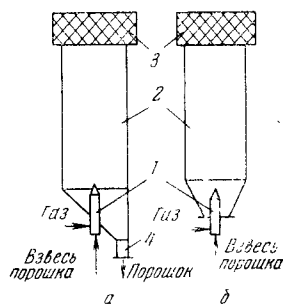


Рис. 65. Конструкции вертикальных цилиндрических сепараторов (насадок): а — первого типа; б — второго типа; 1 — форсунка; 2 — цилиндрический корпус; 3 — фильтр; 4 — сборник крупного порошка

ник. Фракция порошка из более крупных частиц, скорость осаждения которых больше скорости движения воздуха, собирается в нижней части трубы и выгружается из нее.

Для фракционирования порошкового карбонильного железа можно использовать две модели вертикальных цилиндрических сепараторов, отличающихся друг от друга устройством нижней части (рис. 65).

У первой модели цилиндрическая часть трубы внизу срезана наклонной плоскостью под углом 50° . Эта плоскость образует дно сепаратора, на котором имеются два штуцера — центральный и боковой. Центральный штуцер расположен по оси сепаратора и служит для ввода в него воздуха со взвесью порошка из питателя. Боковой штуцер, расположенный в нижнем углу сепаратора, служит для отвода осажденного более крупного порошка в приемник.

У второй модели труба в нижней части кончается конусом, к которому непосредственно присоединяется питатель. Осаждающийся в нижней части трубы более крупный порошок по стенкам конуса ссыпается непосредственно в питатель, откуда снова поступает на сепарацию.

Первую модель сепаратора применяют в тех случаях, когда из исходного порошка необходимо выделить за один рабочий цикл некоторую часть содержащейся в нем фракции с заданным гранулометрическим составом. Для полного же извлечения заданной фракции порошка в этой модели необходимо многократное перемещение порошка из приемника в питатель. Вторая модель сепаратора служит для полного извлечения заданной фракции порошка без периодического пересыпания его из приемника в питатель. Для подачи порошкового карбонильного железа в сепараторах первой модели обычно применяют питатель, конструкция которого была описана выше. Питатель второй модели сепаратора показан на рис. 66. Он представляет собой конусообразную емкость, в нижней части которой помещена

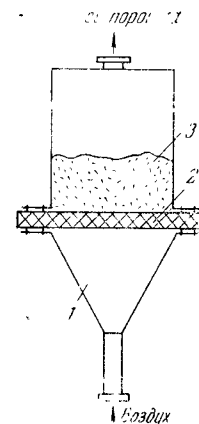


Рис. 66. Питатель сепаратора второго типа:

1 — конусный раструб; 2 — пористая вставка; 3 — порошок карбонильного железа

пористая металлическая пластина с размером пор не более 30 мкм. Проходя снизу через пористую пластину, воздух захватывает порошок, загруженный в емкость, и уносит его в сепаратор.

В настоящее время фракционирование порошкового карбонильного железа описанным методом применяют при выделении фракции порошка с размером частиц от 6 до 10 мкм, которую не удается получить непосредственно в процессе термического разложения пентакарбонила железа. Такие порошки используют в основном в электромагнитных порошковых муфтах.

Основным недостатком вертикальных сепараторов является невозможность одновременного разделения порошка более чем на две фракции по размерам частиц. Кроме того, они менее производительны, чем спиральные классификаторы и системы последовательно соединенных циклонов.

Пентакарбонил железа, получаемый при синтезе, является довольно сильным ядом, действующим на центральную нервную систему человека и животных, на их органы дыхания и слизистые оболочки. При вдыхании его паров появляется головная боль, головокружение, тошнота, рвота и в тяжелых случаях потеря сознания. Проникая через ткани легких в кровь, неразложившаяся часть паров $\text{Fe}(\text{CO})_5$ производит необратимые разрушения в тканях и печени. При сильной интоксикации $\text{Fe}(\text{CO})_5$ вызывает отек легких, который развивается в результате взаимодействия выделяющейся чрезвычайно активной окиси углерода с гемоглобином крови с образованием карбооксигемоглобина. Кроме того, пары $\text{Fe}(\text{CO})_5$ непосредственно поражают легочные ткани. При неосторожном обращении с пентакарбонилем железа возможны смертельные отравления [120]. По мнению ряда ученых [121], токсическое действие пентакарбонила железа на организм человека очень сходно с действием канцерогенного тетракарбонила никеля, для которого Московским институтом гигиены труда и профзаболеваний им. Обуха рекомендована предельно допустимая норма 0,00001 мг/л. Например, Троут, много лет изучавший карбонильные соединения металлов, пишет: «объяснения токсического действия, которые относятся к тетракарбонилу никеля, могут служить с некоторыми модификациями для описания физиологического эффекта пентакарбонила железа» [121]. Физиологическое действие пентакарбонила железа на организм человека гораздо сложнее, чем воздействие чистой окиси углерода.

В случае разложения карбонила, попавшего в организм, выделяющаяся окись углерода очень активна, что

в десятки и сотни раз ускоряет процесс поглощения гемоглобина. Кроме того, активное металлическое железо в момент выделения способно образовывать коллоидные растворы с кровью человека, попадает в мозг и другие жизненно важные центры организма. Имеются неполные данные об отрицательном воздействии самого пентакарбонила железа.

В настоящее время в Советском Союзе практически принята предельно допустимая концентрация паров пентакарбонила железа в воздухе производственных помещений, равная 0,0001 мг/л. Однако эта величина до сих пор окончательно не установлена и может оказаться по крайней мере на один порядок меньше. Следует учесть также, что при 60—80 °С карбонил железа самовоспламеняется, а в интервале 3,68—12,50 % его смеси с воздухом взрывоопасны. Поэтому в производстве карбонильного железа необходимо следить за тщательной герметизацией аппаратуры, бесперебойной работой приточно-вытяжной вентиляции, проводить ежеквартальный инструктаж работников и медосмотры. В аварийных случаях надо пользоваться шланговыми противогазами и фильтрующими противогазами марки П-2.

Оксись углерода СО, образующаяся при получении порошков карбонильного железа, также является токсичным газом, приводящим к отравлению, главными симптомами которого является головокружение, одышка, потеря сознания и судороги. Предельно допустимая концентрация СО в воздухе производственных помещений равна 0,02 мг/л. Опасность отравления окисью углерода усугубляется еще тем обстоятельством, что ее плотность близка к плотности воздуха и она может скапливаться в нижних частях рабочих помещений.

Следует учесть, кроме того, что смеси СО с воздухом от 12,7 до 74% (объемн.) взрываются.

Такую же предельно допустимую концентрацию (0,02 мг/л) имеет и аммиак, отравление которым приводит к острому раздражению слизистых оболочек, слезотечению и удушью.

Порошковое карбонильное железо, взвешенное в воздухе рабочих помещений, вызывает раздражение слизистых оболочек гортани и носоглотки. При частом соприкосновении порошка с кожей могут возникнуть долго не заживающие поражения. Поэтому необходимо работать в

кожаных перчатках. Рабочие, занятые на операциях по перегрузке порошков карбонильного железа, должны обязательно пользоваться респираторами, так как частое вдыхание взвеси порошка приводит к хроническим катарам верхних дыхательных путей. Предельно допустимая концентрация для первичных и восстановленных порошков карбонильного железа в воздухе, по данным ИГМ АН УССР и Киевского института гигиены труда и профзаболеваний, составляет 2 мг/м³, а для порошков, изолированных окисью кремния, 1 мг/м³.

Ряд других веществ, применяемых в производстве порошков карбонильного железа (едкий натр, жидкий каустик и др.), также вредно воздействует на организм человека и требует специального обращения.

Производство порошка карбонильного железа, по нормам [122], является пожаровзрывоопасным.

Карбонильное производство по санитарной классификации [122] относится к классу I с защитной зоной шириной 1000 м. Оно должно быть обнесено сплошным забором высотой не менее 2,5 м. Если производство входит в состав завода, то оно должно располагаться с подветренной стороны по отношению к другим производствам и преимущественно с края заводской территории.

Объединение цехов карбонильного производства с другими цехами не допускается.

Во всех основных помещениях карбонильного производства предусматривается приточно-вытяжная вентиляция с механическим побуждением. При этом кратность воздухообмена должна быть рассчитана на ассимиляцию избытков тепла и разбавление вредных газов до безопасных концентраций.

В соответствии с нормами [122] для работающих в карбонильном производстве должен быть организован профилакторий с числом мест, достаточным для обеспечения всех работающих в основных цехах.

На работу в карбонильные цехи допускаются мужчины и женщины, прошедшие медицинский осмотр. Труд подростков не разрешается. Продолжительность сокращенного рабочего дня и дополнительный отпуск установлены специальным постановлением Государственного комитета Совета Министров СССР по вопросам труда и заработной платы и Президиума ВЦСПС № 1353/28 от 24/XII 1960 г.

Карбонильное железо широко применяется в различных отраслях современной техники. Особенно важно его использование в радиотехнике в качестве ферромагнитной основы магнитодиэлектрических сердечников для повышения параметров катушек индуктивности, работающих в широком диапазоне радиочастот и напряженности поля. Поэтому рассмотрение электромагнитных свойств карбонильного железа и факторов, которые их определяют, совершенно необходимо для создания соответствующих устройств на основе этого материала.

1 Намагничивание карбонильного железа под воздействием электромагнитного поля

Карбонильное железо характеризуется специфической кривой первоначального намагничивания, соответствующей формой петли гистерезиса и определенными значениями составляющих магнитных потерь. При этом электромагнитные свойства карбонильного железа в блоке, получаемом металлокерамическим способом из порошка, и в частицах порошка существенно различны. Это в первую очередь объясняется изменением структуры материала при его металлокерамической обработке, а также влиянием на электромагнитные свойства размера частиц.

Поэтому ферромагнитные свойства карбонильного железа следует оценивать на основе процесса намагничивания как монолитного ферромагнетика, так и феррочастицы.

Поскольку размер частиц, как правило, не превышает 8 мкм, их электромагнитные свойства можно определять

лишь косвенным путем — по электромагнитным параметрам магнитодиэлектрических сердечников с заданной концентрацией ферромагнитной основы.

Первоначальная кривая намагничивания

Современная теория ферромагнетизма исходит из того положения, что ферромагнетик состоит из ряда областей — доменов, каждый из которых намагничен в определенном направлении до насыщения. Направление намагниченности домена при отсутствии внешнего поля в основном определяется кристаллической структурой ферромагнетика и характером распределения механических напряжений.

Кривая на рис. 67 показывает, что железо легче всего намагничивается в направлении, параллельном ребру куба [123], а никель — вдоль пространственной диагонали куба. При этом магнитный момент домена определяется его объемом, величиной и направлением намагниченности и может изменяться при смещении границ и при вращении вектора намагниченности.

Кривую намагничивания ферромагнетика (рис. 68) разделяют на пять участков [124]:

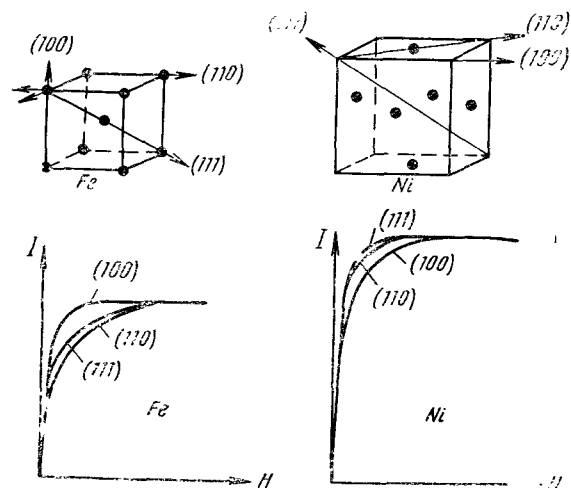


Рис. 67. Кривые намагничивания и кристаллическая структура монокристаллов железа и никеля

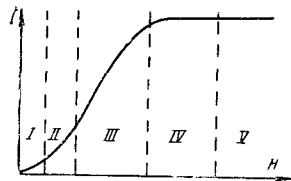


Рис. 68. Схематическое изображение кривой первого (первоначального) намагничивания

I — область начального намагничивания, соответствующая упругому смещению границ;

II — релеевская область, где восприимчивость растет линейно с повышением напряженности поля и где начинают проявляться необратимые процессы;

III — область наибольших восприимчивостей, где намагниченность материалов определяется в основном неупругими смещениями границ;

IV — область приближения к насыщению, характеризующаяся обратимыми процессами вращения вектора намагниченности;

V — область парапроцессов, где намагниченность практически равна намагниченности насыщения.

Рассмотрим зависимость намагниченности от напряженности поля для каждой области намагничивания. Из рис. 67 видно, что в области *I* намагниченность зависит от поля линейно, т. е.

$$I = 4 \pi \chi_n H = kH,$$

где χ_n — начальная восприимчивость;

H — напряженность магнитного поля;

$$k = (1 + \chi_n).$$

Соответственно индукция

$$B = \mu_0 \mu_n H,$$

где μ_0 — магнитная постоянная пустоты, равная $4\pi \cdot 10^{-7}$ гн/м;

μ_n — начальная магнитная проницаемость.

Для области *II* характерна квадратичная зависимость от H , которая впервые была обнаружена Релеем [125]. В симметричной системе:

$$I = \chi_n H + \frac{1}{8\pi} \nu H^2;$$

$$B = \mu_n H + \frac{1}{2} \nu H^2.$$

В этих выражениях ν — постоянная Релея, характеризующая магнитные свойства материала.

Восприимчивость и относительная магнитная проницаемость ферромагнетика в этой области могут быть представлены следующими формулами:

$$\chi = I/H = \chi_n + \frac{\nu}{8\pi} \cdot H;$$

$$\mu = B/H = \mu_n + \frac{1}{2} \nu H.$$

В области наибольших проницаемостей (участок *III*) дифференциальная восприимчивость достигает максимума:

$$\chi_d = \lim \Delta I / \Delta H = dI/dH;$$

$$\Delta H \rightarrow 0;$$

$$H \neq 0.$$

Для этой области характерно ступенчатое изменение намагниченности (скачки Баркгаузена) и запаздывание во времени изменения намагниченности ΔI по отношению к изменению напряженности поля ΔH (магнитная вязкость) [126].

Для области приближения к насыщению изменение намагниченности выражается, как установил С. В. Вонсовский, следующим законом [127]:

$$I = I_s (1 - a_1/H - a_2/H^2 - a_3/H^3 - \dots) + I_n,$$

где I_s — намагниченность насыщения;

I_n — намагниченность парапроцесса;

$a_1, a_2, a_3 \dots$ — постоянные.

В области парапроцессов, где процессы смещения и вращения завершены, ничтожно малые приращения намагниченности обусловлены непосредственно увеличением магнитного момента под действием поля. Восприимчивость парапроцесса составляет сотые доли единицы и может быть выражена формулой

$$\chi_n = \left(\frac{dI}{dH} \right)_{I \rightarrow I_s}.$$

Петля гистерезиса в слабых полях

Учитывая, что карбонильное железо является магнитномягким материалом, рассмотрим аналитическое выражение петли гистерезиса для двух первых областей начальной кривой намагничивания.

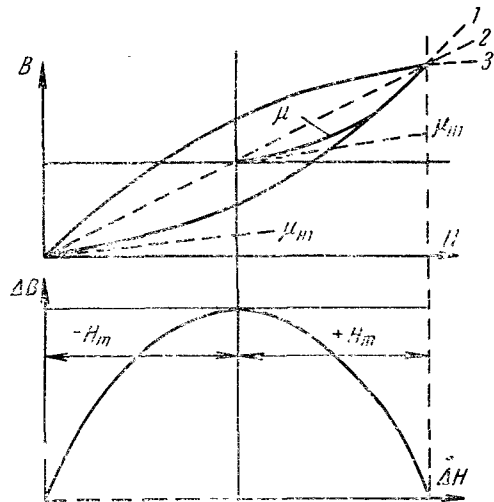


Рис. 69. Теоретические кривые Релея для гистерезиса при низких индукциях:

$$1 - \frac{dB}{dH} \text{ при } H = H_m(\mu_{H2} + 2\nu H_m); 2 - \frac{dB}{dH} \text{ при } H = H_m(\mu_{H1} + \nu H_m); 3 - \frac{dB}{dH} \text{ при } H = H_m\mu_{H1}$$

При намагничивании в слабых полях справедливо аналитическое выражение петли гистерезиса, выведенное Релеем [128, 129]:

$$\mu = \mu_{H1} + \nu H \text{ или } B = \mu_{H1} H + \nu H^2,$$

где μ_{H1} — действительная часть комплексной начальной магнитной проницаемости.

Восходящая и нисходящая ветви петли гистерезиса представляют собой параболы (рис. 69):

$$B = \mu H \pm \frac{\mu - \mu_{H1}}{2H_m} (H_m^2 - H^2)$$

или

$$B = (\mu_{H1} + \nu H_m) H \pm \frac{\nu}{2} (H_m^2 - H^2),$$

где H_m — максимальная напряженность магнитного поля.

Если для основной кривой намагничивания тангенс угла наклона равен:

$$\frac{dB}{dH} = \mu_{H1} + 2\nu H;$$

$$\frac{d^2B}{dH^2} = 2\nu,$$

то для восходящей ветви:

$$\frac{dB}{dH} = \mu_{H1} + \nu H_m + \nu H;$$

$$\frac{d^2B}{dH^2} = \nu.$$

С помощью приведенных формул можно определить коэрцитивную силу и остаточную индукцию ферромагнетика:

$$H_c = \sqrt{H_m^2 + \mu^2 \nu^2} - \frac{\mu}{\nu};$$

$$B_r = \frac{\nu H_m^2}{2}.$$

Физическая сущность коэрцитивной силы, остаточной индукции и рассмотренных выше скачков Баркгаузена раскрывается в монографии Харнвелла, значительно переработанной К. М. Поливановым [130].

Основная кривая намагничивания и петля гистерезиса магнитодиэлектрика в слабых полях

В магнитодиэлектрике на основе карбонильного железа частицы изолированы друг от друга диэлектриком. При воздействии поля такая структура материала обуславливает явление магнитной поляризации частиц ферромагнетика [131]. В результате поляризации действующее поле уменьшается на величину, пропорциональную размагничивающему фактору, т. е.

$$H_i = H_e - NI = H_e - \frac{N}{4\pi} (B - H_i),$$

где H_i — напряженность действующего на частицу поля;
 H_e — напряженность внешнего поля, действующего на магнитодиэлектрик;

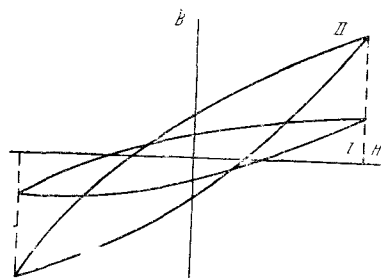


Рис. 70. Петля гистерезиса магнитодиэлектрика (I) по сравнению с петлей гистерезиса основного ферромагнетика (II) при одинаковых напряженностях поля в релеевой области

I — намагниченность;
 N — размагничивающий фактор, зависящий от формы тела.

Приняв, что $\frac{N}{4\pi} = g$,
 получим
 $H_i = H_e - g(B - H_i)$.

Для шара, форма которого характерна для частиц карбонильного железа, размагничивающий фактор $N = \frac{4\pi}{3}$.

Благодаря явлению магнитной поляризации кривые намагничивания магнитодиэлектрика, как это видно из рис. 70, отличаются от кривых намагничивания монолитных сердечников большей пологостью и меньшей величиной остаточной индукции, что чрезвычайно важно с точки зрения стабильной работы сердечников, подвергающихся воздействию магнитных полей различной интенсивности.

Коэрцитивная сила магнитодиэлектрика H_c с феррочастицами диаметром < 1 мкм зависит от концентрации ферромагнитной основы [132]. Если частицы имеют диаметр больше 1 мкм, то

$$H_c = H_c,$$

т. е. коэрцитивная сила ферромагнетика равна коэрцитивной силе магнитодиэлектрика, так как эта величина не связана с размагничивающим фактором и наличием немагнитных зазоров.

Магнитный момент магнитодиэлектрика M_s при насыщении может быть выражен через намагниченность I_s и объем V по формуле

$$M_s = I_s V P = I_s V,$$

где I_s — магнитный момент единицы объема исходного ферромагнетика;

P — концентрация ферромагнетика.

$$I_s = I_s P,$$

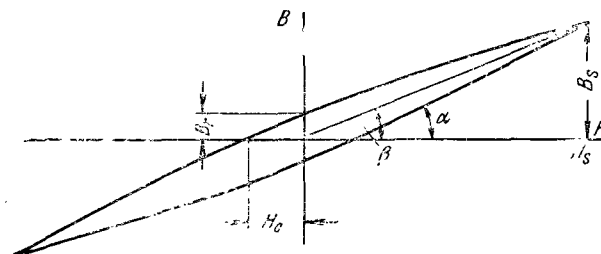


Рис. 71. Ход ветвей петли гистерезиса и начальной кривой намагничивания для магнитодиэлектрика:
 B_s — индукция насыщения; H_s — напряженность, соответствующая индукции насыщения

т. е. намагниченность насыщения магнитодиэлектрика линейно зависит от концентрации ферромагнетика. Из рис. 71 нетрудно увидеть, что обе ветви петли гистерезиса во втором и четвертом квадрантах можно рассматривать как две параллельные прямые, направленные под углом к начальной части кривой намагничивания.

В таком случае

$$\operatorname{tg} \beta = \mu_{\text{н1}},$$

где $\mu_{\text{н1}}$ — начальная проницаемость магнитодиэлектрика;

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{B_r}{H_c};$$

$$\psi = \frac{\operatorname{tg} \alpha}{\operatorname{tg} \beta} = \frac{B_r}{H_c \mu_{\text{н1}}},$$

откуда остаточная индукция магнитодиэлектрика

$$B_r = \psi H_c \mu_{\text{н1}}.$$

Л. И. Рабкин [131] утверждает, что ψ растет с увеличением $\mu_{\text{н1}}$ и колеблется в довольно больших пределах — от 1,02 до 2,00.

Величину начальной проницаемости магнитодиэлектрика, а по ней и $\mu_{\text{н}}$ вещества ферромагнетика можно определить не только графическим путем, но и аналитическим методом. Для этого рассмотрим формулы по определению $\mu_{\text{н1}}$ магнитодиэлектрических сердечников, введенные рядом исследователей.

2 Аналитическое выражение магнитной проницаемости и потерь магнитодиэлектриков на основе карбонильного железа

Анализ формул по определению начальной проницаемости магнитодиэлектриков

Для определения начальной проницаемости магнитодиэлектрика аналитическим методом наиболее распространены формулы Оллендорфа, Лихтенеккера и Кондорского [124, 133]. Вывод этих формул основывается на установлении зависимости между магнитной восприимчивостью ферромагнитной основы и магнитной восприимчивостью магнитодиэлектрика χ_* . Необходимо учесть также не только размагничивающее поле формы, но и все другие составляющие поля H_i , действующие на частицу. Общее выражение напряженности действующего поля с учетом влияния ближних и дальних частиц дается в следующем виде [134]:

$$H_i = H_e + H_d + H_0 - H_p,$$

где $H_d = KI$ — слагающая, определяемая влиянием дальних частиц;

$H_0 = ZI$ — слагающая, определяемая влиянием ближних частиц;

K и Z — коэффициенты пропорциональности, зависящие от выбора формы и расположения границ между областями ближних и дальних частиц;

I — намагниченность магнитодиэлектрика;

$H_p = N_i I_i$ — напряженность размагничивающего поля самой частицы;

N_i — размагничивающий фактор частицы;

I_i — намагниченность частицы.

Впервые средняя восприимчивость χ_* магнитодиэлектрика была определена Максвеллом [139]. При этом он не учитывал влияние ближних и дальних частиц.

Согласно Максвеллу, для сердечников на основе карбонильного железа

$$\chi_* = \chi_i \frac{3P}{3 + \chi_i 4\pi},$$

где χ_i — восприимчивость феррочастицы.

Однако проницаемость, подсчитанная по этой формуле, будет сильно отличаться от истинной величины, так как даже при концентрации $P=1$, $\chi_i \rightarrow \infty$, $\chi_* = 3/4\pi$ и проницаемость магнитодиэлектрика будет равна

$$\mu_* = 1 + 4\pi\chi_* = 4.$$

В отличие от Максвелла Оллендорф [136] учел влияние дальних частиц. В соответствии с его расчетами

$$\chi_* = \chi_i \frac{3P}{3 + \chi_i (1 - P) 4\pi}.$$

В пределе, когда $\chi_i \rightarrow \infty$

$$\chi_* = \frac{3P}{(1 - P) 4\pi}.$$

Анализируя это выражение, можно увидеть, что при $P=1$ $\chi_* \rightarrow \infty$. Таким образом, формула Оллендорфа в большей мере приближается к истинной величине проницаемости.

Е. И. Кондорский [132] дал более точное выражение для магнитной проницаемости магнитодиэлектрика, учтя влияние как дальних, так и ближних частиц. Это влияние рассматривалось им как воздействие однородно намагниченной среды. При таких условиях поле внутри сферы (действующее поле) может быть представлено формулой

$$H_i = H_e \frac{2 + \chi_*}{3 + \chi_i + 2\chi_*}.$$

Полагая

$$I_i = \frac{H_i (\mu - 1)}{4\pi}; \quad I_* = PI_i,$$

после соответствующих преобразований получим следующую формулу для магнитной восприимчивости магнитодиэлектрика:

$$\chi_* = \frac{1}{4} [\chi_i (3P - 1) - 3] + \sqrt{\frac{1}{16} [\chi_i (3P - 1) - 3 + 0,5(\chi_i - 1)]}.$$

Из этой формулы видно, что при бесконечном возрастании магнитной восприимчивости вещества $\chi_i \rightarrow \infty$ магнитная восприимчивость магнитодиэлектрика $\chi_* \rightarrow \infty$. Формула Кондорского требует тщательной экспериментальной проверки, так как даже при незначительных

коэффициентах заполнения проницаемость магнитодиэлектрика стремится к бесконечности при неограниченном возрастании проницаемости вещества.

Лихтенеккер [137] дал наиболее простое определение проницаемости магнитодиэлектрика:

$$\mu = \mu^P.$$

Из этой формулы видно, что проницаемость магнитодиэлектрика также неограниченно возрастает, если проницаемость вещества стремится к бесконечности.

Приведенная ниже экспериментальная проверка рассмотренных аналитических выражений проницаемости в применении к магнитодиэлектрикам из карбонильного железа показала, что для них наиболее приемлема формула Лихтенеккера.

Обзор аналитических выражений потерь в магнитодиэлектрике и выбор формул для определения составляющих потерь

Аналитические выражения потерь в магнитодиэлектрике детально рассмотрены в работах Иордана [138], К. М. Поливанова и Л. И. Рабкина [139]. В основу рассуждений авторы положили известную линейную зависимость в области Релея тангенса угла потерь $\operatorname{tg} \delta_\mu$ от амплитуды напряженности поля H_m и частоты ω :

$$\operatorname{tg} \delta_\mu = a_0 + a_1 H_m + a_2 \omega.$$

Каждая из составляющих потерь имеет определенный физический смысл:

$$a_0 = \delta_n,$$

где δ_n — коэффициент потерь на вязкость (последствие);

$$a_1 = \delta_f,$$

где δ_f — коэффициент потерь на гистерезис;

$$a_2 = \delta_j,$$

где δ_j — коэффициент потерь на вихревые токи.

Для определения коэффициентов потерь Иордан предложил графический способ разделения магнитных потерь в слабых полях. Этот способ, как видно из рис. 72, осно-

ван на измерении $\operatorname{tg} \delta_\mu$ в зависимости от частоты при нескольких значениях напряженности поля.

Приращение $\operatorname{tg} \delta_\mu$ при увеличении частоты на 1 гц при неизменной амплитуде поля дает коэффициент потерь на вихревые токи δ_j . Возрастание $\operatorname{tg} \delta_\mu$ при увеличении напряженности поля на 1 э при неизменной частоте определяет величину коэффициента потерь на гистерезис δ_f . Иордан установил, что общая величина магнитных потерь в ферромагнетике превышает сумму потерь на гистерезис и вихревые токи. Получаемую разницу в потерях, изображенную отрезком на оси ординат после экстраполирования прямых при $H = 0$, он отнес за счет явления вязкости или последствия, выражающегося в отставании во времени магнитной индукции от напряженности поля.

Изучению природы потерь на вязкость посвящены труды многих исследователей. Запаздывание изменения намагниченности от напряженности поля, в частности, наблюдал Р. В. Телеснин [140] на железоникелевых сплавах, подвергнутых растяжению. На рис. 73 показано изменение намагниченности, наблюдавшееся Я. Н. Колли и Е. С. Беркович [124] при исследовании магнитных свойств железоникелевого сплава. Ход изменения индукции подтверждает явление вязкости. Применение термина «вязкость» объясняется тем, что характер изменения намагниченности во времени аналогичен характеру перемещения тела в вязкой среде.

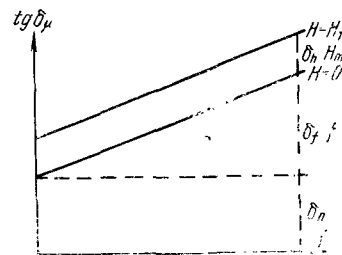


Рис. 72. Метод разделения потерь по Иордану:
 $\delta_f H_m$ — тангенс угла потерь на гистерезис; $\delta_f f$ — тангенс угла потерь на вихревые токи; δ_n — тангенс угла потерь на последствие (вязкость)

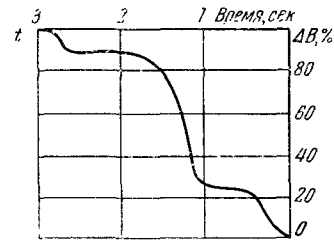


Рис. 73. Изменение индукции во времени

Элвуд [141] и Прейзах [142] считают, что причиной иордановских потерь на последствие являются вихревые токи, возникающие в результате скачкообразного изменения намагниченности. Они подтвердили экспериментально, что для некоторых сплавов оправдывается предположение Иордана об отсутствии зависимости потерь на вязкость от частоты и напряженности поля.

Несмотря на большое число работ в области изучения природы иордановской вязкости, причины, вызывающие это явление, до сих пор полностью еще не вскрыты.

Значительно большая ясность внесена в область изучения вязкости, вызываемой примесями в ферромагнетике. В этом случае наблюдается зависимость потерь от частоты и напряженности поля. Природа этого вида потерь достаточно хорошо вскрыта Сноком [143], который показал тесную связь магнитной вязкости с присутствием примесей углерода и азота в железе. Он высказал предположение, что в кристаллической решетке железа атомы углерода находятся в центре граней или ребер куба, занимая между атомами железа промежуточное положение. Под действием магнитного поля в кристаллической решетке возникают вызванные магнитострикцией напряжения, которые приводят к перераспределению атомов примесей, сопровождаемому магнитной вязкостью. Зависимость вязкости от содержания примесей определяет релаксационный характер соответствующих потерь.

Частотному характеру потерь на вязкость соответствуют следующие выражения составляющих потерь, полученные К. М. Поливановым, Я. Н. Колли и Л. Л. Солевой [139]:

$$a_0 = \delta_{\Gamma_H} = \delta_d,$$

где δ_{Γ_H} — коэффициент начальных потерь на гистерезис или дополнительных потерь δ_d ;

$$a_1 = \delta_{\Gamma_P} = \delta_r,$$

где δ_{Γ_P} — коэффициент релеевских потерь на гистерезис или просто потерь на гистерезис δ_r ;

$$a_2 = \delta_{\nu, \tau} = \delta_q,$$

где $\delta_{\nu, \tau}$ — коэффициент потерь на вихревые токи и вязкость или частотных потерь δ_q .

В зависимости от параметров ферромагнетика и магнитодиэлектрика отдельные коэффициенты потерь могут быть представлены следующими выражениями:

коэффициент начальных потерь (дополнительных)

$$\delta_d = \delta_{\Gamma_H} = a_0 = P \frac{\mu_{H2}}{\mu_{H1}}$$

обусловлен наличием мнимой части начальной проницаемости μ_{H2} ;

коэффициент потерь на гистерезис

$$\delta_r = \delta_{\Gamma_P} = a_1 = P \frac{4\pi}{3\pi\mu_{H1}}$$

определяется петлей гистерезиса, соответствующей закону Релея;

коэффициент частотных потерь

$$\delta_q = \delta_{\nu, \tau} = a_2 = P(\tau + 0,1\mu_0\mu_{H1}\sigma r^2) + \mu_0\mu_{H1}\sigma f(ab),$$

где τ — вязкость;

σ — проводимость феррочастицы;

r — радиус феррочастицы;

a и b — размеры сечения кольца из магнитодиэлектрика.

δ_q обусловлен вязкостью и вихревыми токами в феррочастицах и магнитодиэлектрике.

Таким образом, для определения составляющих потерь в частицах карбонильного железа необходимо значения начальных потерь и потерь на гистерезис разделить на P , а для получения коэффициента частотных потерь следует из значения коэффициента частотных потерь, полученного экспериментальным путем для магнитодиэлектрика, вычесть выражение, определяющее потери на вихревые токи, обусловленные проводимостью магнитодиэлектрика, и полученный результат разделить на P , т. е.

$$\delta_q = \frac{\delta_{q, \text{ч}} - \mu_0\mu_{H1}\sigma f(a,b)}{P}.$$

3 Факторы, определяющие электромагнитные свойства карбонильного железа

Проведенный выше теоретический анализ явлений в магнитодиэлектриках на основе карбонильного железа в переменных полях показывает, что электромагнитные свойства магнитодиэлектриков зависят от физико-хими-

ческих свойств и концентрации ферромагнитной основы. Рассмотрим влияние каждого из этих факторов в отдельности.

Химический состав и размер феррочастиц

Как указывалось, порошковое карбонильное железо может различаться по своему химическому составу содержанием примесей углерода, азота и кислорода [144].

Наибольшим содержанием этих элементов характеризуются первичные порошки карбонильного железа (не подвергнутые специальной термообработке). Наименьшее количество примесей содержит обезуглероженный порошок типа ВКЖ (восстановленное карбонильное железо).

В зависимости от содержания примесей электромагнитные свойства порошков карбонильного железа могут изменяться в широких пределах. С увеличением содержания в первичных порошках углерода и азота потери на вихревые токи должны уменьшаться, а потери на гистерезис и вязкость, наоборот, увеличиваться. Уменьшение потерь на вихревые токи может быть вызвано ростом удельного сопротивления феррочастиц, особенно у карбонильного железа с повышенным содержанием азота. Вместе с тем повышенное содержание примесей затрудняет смещение границ доменов, увеличивает коэрцитивную силу и остаточную индукцию, что в конечном счете приводит к возрастанию потерь на гистерезис [145].

Можно предположить, что особенно резкое возрастание потерь на вихревые токи будет наблюдаться у термообработанных порошков в связи со значительным уменьшением удельного сопротивления (почти на порядок). Эти порошки должны характеризоваться меньшими потерями на гистерезис и большей величиной начальной проницаемости, так как уменьшение количества примесей повышает интенсивность смещения границ. Однако, согласно Стэварту [147], потери на гистерезис определяются также микровихревыми токами, возникающими при смещении границ доменов. Возможно, последний фактор является преобладающим для величины гистерезисных потерь термообработанных порошков, отличающихся низкой величиной удельного сопротивления.

Согласно ранее приведенному аналитическому выражению для составляющей потерь на вихревые токи последняя пропорциональна квадрату радиуса ферроча-

стиц. Поэтому естественно ожидать, что с уменьшением размера частиц карбонильного железа потери на вихревые токи будут уменьшаться пропорционально квадрату их радиуса. Можно также ожидать зависимость потерь на гистерезис и начальной проницаемости от размера феррочастиц. Если согласиться с трактовкой природы потерь на гистерезис, изложенной выше, то интенсивность микровихревых токов будет определяться, помимо других факторов, расстоянием, в пределах которого может осуществляться передвижение границ доменов. Эти расстояния определяются размером частиц ферромагнетика; в зависимости от диаметра последних будет, очевидно, изменяться и величина потерь на гистерезис. Экспериментально эту зависимость удалось показать на английских образцах карбонильного железа Ричардсу [146]. Он установил, что коэффициент потерь на гистерезис уменьшается пропорционально диаметру феррочастиц. Этим подтверждается роль микровихревых токов в потерях на гистерезис.

Внутреннее строение и атомнокристаллическая структура частиц

Частицы порошков карбонильного железа отличаются друг от друга по своему внутреннему строению и атомнокристаллической структуре, определяемым условиями их получения (см. гл. V).

В зависимости от условий разложения карбонила можно получать кристаллиты карбонильного железа с различной степенью искажения решетки. В свою очередь кристаллиты наряду с примесными включениями определяют величины потерь на гистерезис и начальной проницаемости.

Как отмечалось, частицы первичных порошков карбонильного железа характеризуются слоистым строением, которое формируется в результате попеременного отложения окисно-карбидно-нитридных фаз и тонких слоев железа вокруг первично образовавшихся кристаллитов. В результате такого циклического роста частицы карбонильного железа приобретают луковичное строение, которое может быть обнаружено электронным микроскопом.

У термообработанных порошков луковичное строение отсутствует. Исчезновение луковичного строения сопро-

вождается уменьшением удельного сопротивления частиц, в результате чего могут возрасти потери на вихревые токи и гистерезис.

Как отмечалось ранее, частицы порошкового карбонильного железа обладают сферической формой, что способствует большей однородности поля и соответственно меньшему значению потерь на гистерезис. Однако при возможных отклонениях технологического режима получения порошков не исключается образование некоторого количества частиц неправильной формы (осколков). Наличие таких частиц может привести как к возрастанию потерь на гистерезис, так и к увеличению потерь на вихревые токи из-за нарушения изоляции между отдельными частицами при изготовлении магнитодиэлектрика.

Температура окружающей среды

Рассмотрим возможные изменения электромагнитных свойств карбонильного железа как при росте температуры окружающей среды, так и при длительном воздействии повышенной температуры на материал.

Чистое железо характеризуется положительным температурным коэффициентом начальной магнитной проницаемости $TK\mu_n$ [148]. Это становится ясным при рассмотрении выражения граничной энергии доменов [149]:

$$\gamma = b [c (\lambda_s \sigma + K) A/a]^{\frac{1}{2}},$$

где K — константа магнитной анизотропии;
 σ — напряжения в кристаллической решетке;
 λ_s — магнитострикция насыщения;
 A — обменный интеграл;
 a — параметр решетки;
 b и c — постоянные величины.

Главная константа анизотропии K для железа положительна и с повышением температуры уменьшается. С ростом температуры уменьшается также величина λ_s [149]. В результате этого снижается величина граничной энергии и возрастает интенсивность смещения границ доменов и связанная с ней величина начальной проницаемости.

Исходя из этого следует ожидать, что железо, полученное карбонильным методом, также обладает положи-

тельным $TK\mu_n$, однако его специфические свойства могут в какой-то мере сказаться на величине этого важного параметра.

Как указывалось, свойства карбонильного железа обуславливают появление значительных механических напряжений в кристаллической решетке, которые устанавливаются в результате наклепа феррочастиц, образующегося во время размолла порошка и последующей прессовки сердечников [150].

Керстен [151] установил следующую зависимость между величиной начальной проницаемости и напряжениями кристаллической решетки материала:

$$\mu_n = 1 + \frac{8\pi I_s^2}{9\lambda_s \sigma}.$$

Чтобы установить связь между температурным коэффициентом магнитной проницаемости и изменением магнитных параметров (I_s , λ_s , σ), продифференцируем это уравнение, придав ему предварительно следующий вид:

$$\mu_n \approx C \frac{I_s^2}{\lambda_s \sigma},$$

где $C = \frac{8\pi}{9}$.

Получим:

$$\frac{d\mu_n}{dt} = \frac{2I_s}{dt} \frac{dI_s}{dt} \frac{1}{\lambda_s \sigma} - \frac{I_s^2}{\lambda_s \sigma} \left[\frac{d\sigma}{\sigma dt} + \frac{d\lambda_s}{\lambda_s dt} \right].$$

После соответствующих преобразований, разделив правую и левую части уравнения на μ_n , получим выражение для температурного коэффициента начальной магнитной проницаемости:

$$TK\mu_n = TKI_s - [TK\sigma + TK\lambda_s].$$

Из этого выражения видно, что температурный коэффициент проницаемости зависит от TK рассматриваемых магнитных параметров (I_s , σ и λ_s).

Чтобы выявить влияние каждой из составляющих $TK\mu_n$, необходимо проанализировать последнее выражение. Составляющая $TK\sigma$ ничтожно мала, так как при температурах эксплуатации, не превышающих 150 °С, напряжения кристаллической решетки практически, как это будет показано далее, не изменяются. Исследования зависимости I_s и λ_s для железа от температуры [152] по-

казывают, что до 200 °C λ_s изменяется очень мало, а λ_s резко снижается, достигая при указанной температуре 0,6 значения, полученного при 20 °C.

Следовательно, выражение для $TK\mu_n$ порошков карбонильного железа может быть представлено окончательно в следующем виде:

$$TK\mu_n = -TK\lambda_s.$$

Так как $TK\lambda_s$ является отрицательной величиной, ибо уменьшается с ростом температуры, то температурный коэффициент начальной проницаемости порошков карбонильного железа должен характеризоваться положительной величиной.

Рассмотренная зависимость проницаемости ферромагнетика от температуры позволяет перейти к выявлению факторов, определяющих температурную зависимость начальной проницаемости магнитодиэлектрика, что очень важно для экспериментальной оценки величины $TK\mu_n$ карбонильного железа.

Температурный коэффициент проницаемости магнитодиэлектрика после дифференцирования формулы Лихтенеккера можно выразить следующим образом:

$$TK\mu_n = P [TK\mu_n + 3(1-P)(\alpha_\phi - \alpha_d) \ln \mu_n],$$

где α_ϕ и α_d — температурные коэффициенты объемного расширения соответственно ферромагнетика и диэлектрика.

Анализ этой формулы показывает, что, изменяя концентрацию ферромагнитной основы, величину температурных коэффициентов объемного расширения и $TK\mu_n$ ферромагнетика, можно получить требуемую величину температурного коэффициента начальной проницаемости магнитодиэлектрика, а по ней величину $TK\mu_n$ карбонильного железа.

Очевидно, что рассмотренные выше факторы должны сказаться и на изменении тангенса угла потерь. С этой целью анализируем выражение для данного параметра:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\omega L}{R} = \frac{2\pi f \frac{0,4 \pi S n^2}{l} \mu_n \cdot 10^{-8}}{R_r + R_\omega + R_d},$$

где L — индуктивность;
 R — сопротивление потерь;

S — сечение магнитодиэлектрика;

n — число витков;

l — средняя длина магнитного пути;

R_r — сопротивление потерь на гистерезис;

R_ω — сопротивление частотных потерь;

R_d — сопротивление дополнительных потерь.

Из-за повышения температуры возрастает удельное сопротивление феррочастиц, что должно привести к изменению сопротивления потерь на вихревые токи и гистерезис.

Имеются данные, подтверждающие температурную зависимость потерь на вязкость, поскольку последние носят релаксационный характер, обусловленный наличием примесей. В результате следует ожидать изменения сопротивления магнитных потерь, что в конечном счете приведет к соответствующему значению $\operatorname{tg} \delta$. При длительном воздействии температуры изменение проницаемости ферромагнетика может быть вызвано изменениями структуры частиц карбонильного железа, являющимися результатом возникновения напряжений в кристаллической решетке, роста кристаллических блоков, коагулирования примесей карбида и нитрида и изменения содержания углерода и азота в железе. Однако рентгеноструктурные исследования показали, что длительное воздействие температуры до 180 °C не меняет напряжение более чем на 0,1 %.

4 Электромагнитные свойства карбонильного железа в зависимости от частоты и напряженности поля

Экспериментальная проверка теоретических выражений начальной проницаемости и тангенса угла магнитных потерь

Приведенные выше формулы для определения начальной проницаемости магнитодиэлектриков из карбонильного железа были проверены экспериментально. Для этого баллистическим методом измеряли μ_n тороидальных сердечников в зависимости от концентрации ферромагнетика.

Изолирующим покрытием феррочастиц служило жидкое стекло (0,2% к массе порошка), а связкой — полистирол.

Сердечники прессовали горячим способом при удельном давлении от 2 до 4 T/cm^2 и температуре 130—150 °C.

После снятия зависимости $\mu_{н1} = f(P)$ вычисляли проницаемость магнитодиэлектрика по формулам Лихтенеккера и Кондорского для концентрации $P = 0,5$, при которой наблюдается хорошая сходимость между фактическим и теоретическим значениями концентраций. Расчет проницаемости по формуле Оллендорфа при концентрации $P = 0,5$ невозможен, так как проницаемость ферромагнетика становится равной бесконечной величине при $\mu_{н1} = 4$. Истинная же величина проницаемости магнитодиэлектрика, полученная экспериментальным путем, равна 7,3. По рассчитанному значению начальной проницаемости ферромагнетика определяли теоретическую зависимость $\mu_{н1} = f(P)$, которую затем сопоставляли с экспериментальными величинами начальной проницаемости магнитодиэлектрика при соответствующей фактической концентрации ферромагнетика. На основе полученных данных были построены графики, иллюстрирующие зависимость начальной проницаемости магнитодиэлектрика от концентрации ферромагнетика (рис. 74).

Проверка аналитического выражения потерь магнитодиэлектрика состояла в выявлении составляющей, обусловленной магнитной вязкостью. С этой целью определяли частотные характеристики магнитодиэлектриков на основе первичных порошков карбонильного железа, различающихся содержанием углерода и азота и характеризующихся примерно одинаковой дисперсностью.

Частотные характеристики снимали на тороидальных сердечниках, которые изготовляли с применением двойной изоляции. Первичной изоляцией служило жидкое стекло в количестве 1% к массе порошка, диэлектрической связкой — бакелитовая смола в количестве 5,5% к массе порошка. Сердечники изготовляли методом холодной прессовки при удельном давлении 8 T/cm^2 .

Частотные характеристики в диапазоне 0,4—2,8 $Mгц$ снимали с помощью куметра, а в диапазоне 1—40 $Mгц$ — с помощью куметра и высокочастотных пермеаметров. Результаты экспериментов приведены на рис. 75.

Для выявления преобладающего влияния потерь на магнитную вязкость снимали частотную характеристику у трех образцов магнитодиэлектрика на основе порошков с различным содержанием примесей и различной дис-

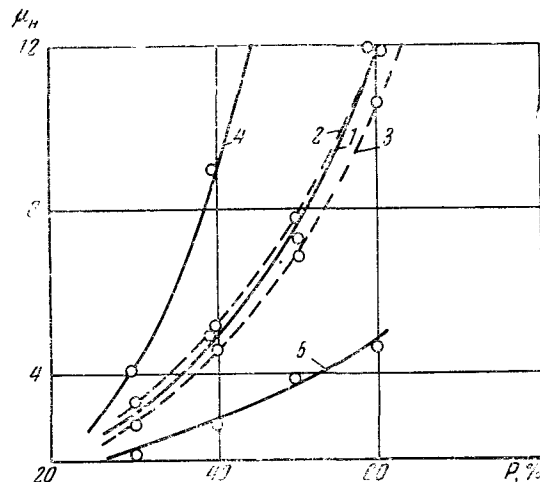


Рис. 74. Зависимость начальной магнитной проницаемости от концентрации карбонильного железа: 1 — экспериментальный результат; 2 — формула Лихтенеккера; 3 — формула Кондорского, $\mu_{н1} = 22$; 4 — формула Кондорского, $\mu_{н1} = 50$; 5 — формула Оллендорфа, $\mu_{н1} = 50$

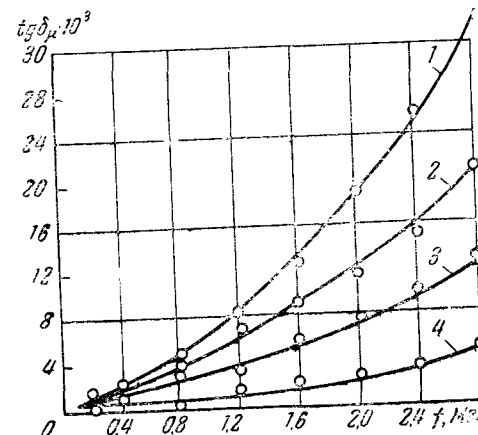


Рис. 75. Частотная зависимость $tg \delta_{\mu}$ магнитодиэлектрика на основе карбонильного железа различного состава: 1 — 0,93% C, 1,06% N; 2 — 0,76% C, 0,71% N; 3 — 0,68% C, 0,59% N; 4 — 0,58% C, 0,64% N

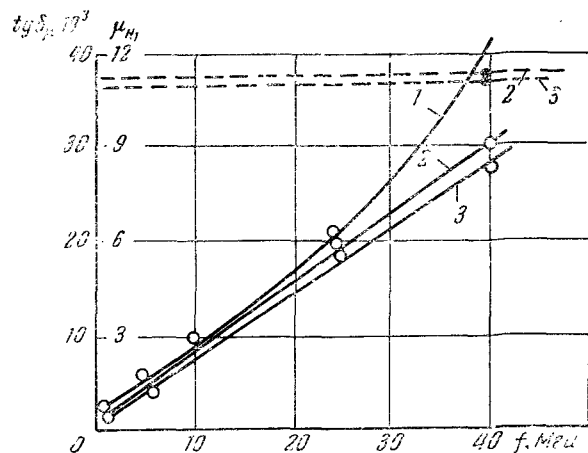


Рис. 76. Частотные характеристики магнитодиэлектриков на основе карбонильного железа различного химического состава:
1 — 0,81% C, 0,95% N, $d_{\text{ср}} = 2,28 \text{ мкм}$; 2 — 0,63% C, 0,72% N, $d_{\text{ср}} = 2,17 \text{ мкм}$; 3 — 0,63% C, 0,60% N, $d_{\text{ср}} = 2,70 \text{ мкм}$

персностью. При этом порошок с меньшим содержанием примесей обладал большим размером феррочастиц. О полученных результатах можно судить по частотным характеристикам, изображенным на рис. 76.

Влияние физико-химических свойств порошков карбонильного железа на электромагнитные параметры магнитодиэлектриков

Для определения отдельных коэффициентов потерь, начальной проницаемости, температурного коэффициента магнитной проницаемости и снятия частотных характеристик изготавливали тороидальные сердечники методом холодного прессования при удельном давлении 8 Т/см^2 . При этом применяли двойную изоляцию феррочастиц: жидкое стекло 1% (по массе) и бакелитовая смола 5,5% (по массе).

Для определения начальной проницаемости вещества ферромагнетика по формуле Лихтенеккера были изготовлены тороидальные сердечники с применением в качестве изоляции полистирола при концентрации ферромагнит-

ной основы 50%. Эти сердечники изготавливали методом горячей прессовки при удельном давлении 2 Т/см^2 .

Для выявления влияния химического состава и структуры порошков различного типа на электромагнитные параметры соответствующих магнитодиэлектриков в

Таблица 25

Проницаемость порошков карбонильного железа

Тип порошка	Химический состав, %				μ_n
	Fe	C	N	O	
P-10 ВКЖ	— 99,89	0,95 0,01	0,86 —	0,9 —	50 100

табл. 25 приведена начальная проницаемость вещества феррочастиц, вычисленная по формуле Лихтенеккера, в зависимости от химического состава соответствующих порошков:

$$\lg \mu_n = \frac{\lg \mu_{n1}}{P}.$$

Таблица 26

Электромагнитные параметры магнитодиэлектриков на основе карбонильного железа

Тип порошка	μ_n	Коэффициенты раздельных потерь			$T K_{\mu_n}$, 1/град.106
		$\delta_r \cdot 10^6, \text{ м/а}$	$\delta_q \cdot 10^9, 1/\text{гц}$	$\delta_d \cdot 10^3$	
P-10 ВКЖ	12,6 21	3,6 4,6	2,5 6,7	0,20 0,85	175 240

В табл. 26 приведены значения электромагнитных параметров тороидальных сердечников, изготовленных на основе рассмотренных выше карбонильных порошков.

Электромагнитные параметры магнитодиэлектриков на основе первичных порошков карбонильного железа одной и той же дисперсности (средний размер частиц 2,27—2,37 мкм), но различного химического состава, приведены в табл. 27.

Таблица 27

Электромагнитные параметры магнитодиэлектриков на основе первичных порошков карбонильного железа различного химического состава

Химический состав, %				μ_n	Коэффициенты раздельных потерь			$TK_{\mu_n},$ 1/град·10 ⁶
Fe	C	N	O		$\delta_r \cdot 10^6,$ м/а	$\delta_q \cdot 10^9,$ 1/гц	$\delta_d \cdot 10^3$	
97,11	0,93	1,06	0,9	12,6	3,00	1,33	0,10	136
97,83	0,76	0,71	0,7	13,7	2,40	1,10	0,14	97
97,87	0,68	0,59	0,86	12,9	1,50	0,90	0,12	66
98,00	0,65	0,65	0,7	12,8	0,96	0,88	0,06	62
98,31	0,58	0,46	0,65	11,2	1,30	1,20	0,13	15

В табл. 28 показана зависимость электромагнитных параметров магнитодиэлектриков на основе первичных порошков карбонильного железа одного и того же химического состава (0,65% C, 0,65% N) от размера феррочастиц.

Таблица 28

Электромагнитные параметры магнитодиэлектриков на основе карбонильного железа различной дисперсности

$d_{cp}, \text{мкм}$	μ_n	Коэффициенты раздельных потерь			$TK_{\mu_n},$ 1/град·10 ⁶
		$\delta_r \cdot 10^6, \text{м/а}$	$\delta_q \cdot 10^9, \text{1/гц}$	$\delta_d \cdot 10^3$	
1,86	10,1	0,40	0,60	0,12	—25
2,27	12,8	0,64	0,36	0,16	31
2,65	13,4	0,88	1,17	0,20	52

Приведенные материалы по влиянию физико-химических свойств порошков карбонильного железа на их электромагнитные свойства показывают, что проницаемость первичного порошка (КЖ) значительно ниже проницаемости термообработанного порошка (ВКЖ). Это различие можно объяснить тем, что первичный порошок содержит примеси углерода и азота (в виде карбида и нитрида железа) и обладает луковичной структурой, которая препятствует перемещению границ доменов при воздействии на ферромагнетик магнитного поля.

При получении порошков ВКЖ термообработкой первичных порошков в токе водорода происходит удаление

примесей углерода и азота и нарушение луковичной структуры. Поскольку величина начальной проницаемости зависит от интенсивности перемещения границ доменов, то при удалении примесей и нарушении луковичной структуры она должна возрастать.

Обезуглероживание порошка карбонильного железа приводит также к значительному увеличению магнитных потерь. Возрастание потерь на вихревые токи порошка ВКЖ почти в 5, а потеря на гистерезис в 12 раз по сравнению с потерями первичного порошка карбонильного железа объясняется нарушением луковичной структуры при термообработке порошков и соответствующим увеличением проводимости $\sigma_i = 10^5 \text{ 1/ом·см}$. Уменьшение удельного сопротивления феррочастиц вызывает рост потерь на вихревые токи и оказывает, очевидно, преобладающее влияние на рост гистерезисных потерь. Удаление из частиц порошка включений карбидов и нитридов должно вызвать уменьшение коэрцитивной силы и соответствующее снижение потерь на гистерезис. Однако усилившееся действие микровихревых токов в результате роста проводимости преобладает над уменьшением коэрцитивной силы термообработанных частиц порошка, и потери на гистерезис увеличиваются.

В противоположность первичному порошку, обезуглероженные порошки характеризуются более высоким значением TK_{μ_n} , что, по-видимому, обусловлено более интенсивным изменением магнитострикции λ_s .

Электромагнитные параметры первичных порошков карбонильного железа в значительной степени определяются химическим составом и размером феррочастиц.

Данные, полученные при исследовании порошков со средним размером частиц около 3 мкм, но с различным химическим составом (см. табл. 27), показывают, что с уменьшением содержания углерода и азота до определенного предела потери на гистерезис уменьшаются. Однако дальнейшее уменьшение содержания примесей вызывает увеличение потерь на гистерезис и вихревые токи. Это, по-видимому, можно объяснить уменьшением количества частиц с луковичной структурой в порошках, характеризующихся низким содержанием углерода и азота.

Из табл. 24 видно, что уменьшение содержания примесей сопровождается уменьшением величины TK_{μ_n} . Однако эта зависимость косвенная, а полученный результат

является следствием условий получения порошков. Сильно науглероженные порошки получают при более высокой температуре разложения пентакарбонила железа, что уменьшает напряжения в кристаллической структуре, возникающие в процессе образования феррочастиц. В конечном счете это приводит к увеличению TK_{μ_n} . Увеличение размера феррочастиц порошка КЖ при неизменном химическом составе приводит к росту потерь на гистерезис и вихревые токи, а также к росту величины TK_{μ_n} .

Приведенные в табл. 25 данные, характеризующие электромагнитные параметры первичного порошка карбонильного железа в зависимости от его дисперсности, свидетельствуют о том, что с увеличением размера частиц потери на гистерезис, вихревые токи и TK_{μ_n} увеличиваются. Повышение коэффициента потерь на вихревые токи вытекает из зависимости этого параметра от диаметра частиц.

Что касается повышения потерь на гистерезис, то это явление объясняется увеличением микровихревых токов, вызванных передвижением границ доменов в определенном объеме ферромагнетика. Снижение размера частиц приводит к соответствующему уменьшению пространства, в пределах которого осуществляется передвижение границ.

Увеличение TK_{μ_n} можно объяснить тем, что с ростом размера феррочастицы уменьшаются напряжения в ее кристаллической решетке. Приведенная выше экспериментальная проверка аналитического выражения тангенса угла потерь показала, что химический состав влияет на величину вязкостных потерь.

Электромагнитные свойства карбонильного железа в сильных полях

В последнее время карбонильное железо начало получать широкое распространение в качестве ферромагнитного заполнителя при изготовлении электромагнитных порошковых муфт, применяемых в самых разнообразных отраслях техники.

В этом случае карбонильное железо должно характеризоваться определенной зависимостью магнитной проницаемости от напряженности поля до 240 000 а/м, максимальной плотностью и стабильностью электромагнит-

ных параметров при воздействии температуры и влажности окружающей среды.

Работы, проведенные рядом исследователей, показали, что для удовлетворения перечисленных требований первичные порошки карбонильного железа должны быть подвергнуты термообработке в атмосфере водорода с тем, чтобы частицы укрупнились до $d_p = 5,5 \div 9$ мкм и одновременно содержание углерода снизилось до 0,1—0,6%. Для этого порошки предварительно покрывают изоляционной пленкой, которая предохраняет частицы от сильного спекания в процессе их термообработки и при эксплуатации муфты.

В настоящее время порошки карбонильного железа для электромагнитных муфт выпускают по техническим условиям ВТУ КМ-1—61 и МРТУ-6-02-350—65, которые регламентируют их физико-химические и электромагнитные свойства, приведенные в табл. 29.

Кроме перечисленных характеристик порошок, выпускаемый по ВТУ П-19—63, подвергают испытанию на величину тангенциального усилия, создаваемого феррочастицами при напряженности поля $2 \cdot 10^5$ — $2,4 \cdot 10^5$ а/м, на нестабильность работы в зазоре муфты на протяжении 1000 ч при номинальной нагрузке в нормальных условиях и после воздействия температуры при 98%-ной относительной влажности окружающего воздуха. При этом установлено, что тангенциальное усилие (τ) составляет не менее 0,6 кг на 1 см² рабочей поверхности, изменение магнитного момента муфты в нормальных условиях не превышает $\pm 15\%$ от начальной величины, а после воздействия температуры и влажности $\pm 25\%$. Для порошка, вы-

Таблица 29

Физико-химические и электромагнитные свойства порошков карбонильного железа для электромагнитных муфт марок КМ-1 и КМ-2

d_{cp} , мкм	Тип изоляции	Плотность порошков, кг/м ³ · 10 ⁻³	Содержание углерода, %	μ при $H = 2 \cdot 10^5$, а/м	ТУ
5,5—7,0	SiO ₂	4,4—4,7	0,1—0,2	4,4—5,0	ВТУ КМ-1—61
7,0—9,0	Al ₂ O ₃	4,0—4,5	0,2—0,6	4,2—4,9	МРТУ-6-02-350—65 (ВТУ П-19—63)

пускаемого по ВТУ КМ-1—61, В. Г. Могилевским [113] приводятся зависимости индукции B и магнитной проницаемости μ от напряженности H при различных коэффициентах заполнения K_p .

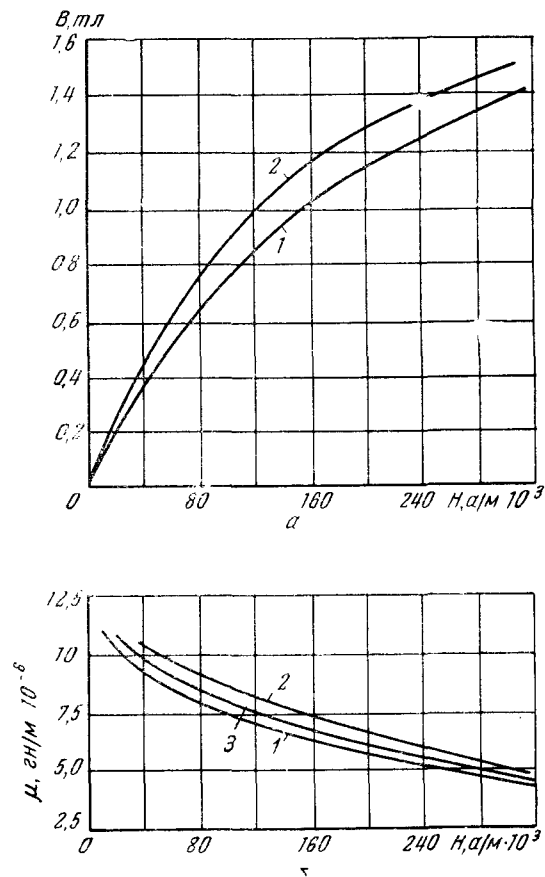
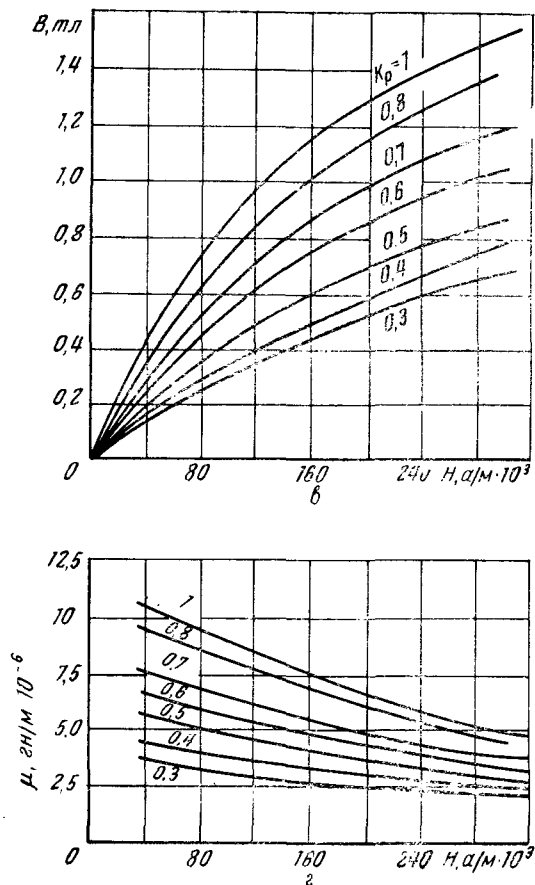


Рис. 77. Зависимость $B = f(H)$ и $\mu = f(H)$ для карбонильного а — $B = f(H)$ при $K_p = 1$; б — $\mu = f(H)$ при $K_p = 1$; в — $B = f(H)$ порошка ВКЖ, защищенного SiO_2 , при различных коэффициентах заполнения K_p ; г — $\mu = f(H)$ порошка ВКЖ, защищенного SiO_2 , при различных коэффициентах заполнения K_p : 1 — размолотый порошок; 2 — порошок, содержащий 4% Ni; 3 — неразмолотый порошок

На рис. 77 указанные зависимости, изображенные в виде кривых, подтверждают значительное влияние коэффициента заполнения на магнитные свойства карбонильного железа в сильных полях.



железа при различных коэффициентах заполнения K_p : $f(H)$ порошка ВКЖ, защищенного SiO_2 , при различных коэффициентах заполнения K_p ; г — $\mu = f(H)$ порошка ВКЖ, защищенного SiO_2 , при различных коэффициентах заполнения K_p : щий 4% Ni; 3 — неразмолотый порошок

5 Уровень электромагнитных параметров порошков карбонильного железа отечественных и иностранных марок

Как отмечалось, в настоящее время карбонильное железо находит широкое применение в качестве ферромагнитной основы магнитоэлектрических сердечников катушек индуктивности, используемых в современной радиотехнике. Низкое значение магнитных потерь, высокая температурная, амплитудная и временная стабильность магнитоэлектрических сердечников на основе карбонильного железа дают особенно большой выигрыш при использовании этих элементов на высоких частотах

Таблица 30

Сравнение качества порошков карбонильного железа различных стран

Страна	Фирма, завод-изготовитель	Класс (марка) порошка	$\mu_{\text{н}}$	Коэффициенты раздельных потерь		
				$\delta_{\text{Г}} \cdot 10^6, \frac{\text{м}}{\text{а}}$	$\delta_{\text{Г}} \cdot 10^6, \frac{1}{\text{Гц}}$	$\delta_{\text{Д}} \cdot 10^3$
Франция	ОНИА	Е-100В	9,6	6,0	0,25	0,52
ЧССР	Дуссикарнэ	АСМ	11—13	0,5	9,6	0,32
ПНР	—	Н	14—15	1,6—3,5	—	0,10
ВНР	—	ЕГ-70	64—76	60,0	3,18	1,27
ГДР	РТФ	I	5	1,4	1,6	0,16
		II	12	2,8	2,0	0,24
		III	60	4,2	32,0	2,40
США	Джи-Эй-Си	Е	10—12	2,2	0,21	0,25
		ТН	12—14	3,0	0,10	0,25
		С	60—70	45,0	1,05	1,45
Англия	Монд никель компани	МЕ	12—15	1,5—2,4	0,32—	0,40
					1,10	
		МС	20—45	25—60	4,7	0,02
ФРГ	Балише анилин унд сода фабрик АГ	12	12	2,0	3,18	0,23
		60	60	7,5	32,8	2,33
СССР	Завод жирных спиртов	Р-20	11—13	2,5	2,5	0,40
		Р-100	9—10	1,2	1,0	0,15
	Редкинский опытный завод	П	11	1,8	2,3	0,13
		Пс	11	1,0	1,0	0,11
		Р-10	12	4,0	4,5	0,38
		ВКЖ	21	34,0	11,0	0,85

в диапазоне от 100 кГц до 300 МГц при напряженности поля до 100 а/м.

В зависимости от назначения радиоаппаратуры в ней применяют сердечники различных типов с использованием широкой номенклатуры порошков карбонильного железа. Для оценки качества карбонильного железа, выпускаемого в Советском Союзе и за границей, как правило, изготовляют по соответствующим технологическим нормам торондальные сердечники стандартных размеров, на которых определяют составляющие потерь и начальную проницаемость материала.

Значения этих параметров, заимствованные из соответствующих проспектов зарубежных фирм и из технических условий на отечественные порошки, приводятся в табл. 30. Из приведенных данных видно, что порошки карбонильного железа отечественного производства по своему качеству не уступают зарубежным образцам.

1 Определение электромагнитных свойств в статических условиях

Снятие основной кривой намагничивания и определение начальной магнитной проницаемости магнитодиэлектриков на основе порошков карбонильного железа осуществляется обычно с помощью баллистической установки [153, 154].

Для определения проницаемости порошков карбонильного железа в сильных полях с успехом может быть использована μ -метрическая установка, разработанная НАМИ.

Составные элементы установки и ее принципиальная схема приведены на рис. 78. Перед каждым измерением определяют константу катушки потенциалметра. Для этого пустую текстолитовую втулку помещают в магнитный зазор ярма μ -метра. На внутренней стенке текстолитовой втулки укреплена катушка B , служащая для измерения магнитного потока, проходящего внутри втулки. Между башмаками магнитного ярма устанавливается вторая измерительная катушка H — потенциалметра; так как длина магнитного зазора в μ -метре постоянна, то потенциалметр измеряет напряженность поля магнитного зазора.

Замечая отброс зайчика гальванометра (флюксметра) при постоянном подмагничивающем токе от катушки H (α_H) и катушки B (α_B), вычисляют постоянную потенциалметра по формуле

$$W_H S_H = \frac{\alpha_H}{\alpha_B} S_B W_B,$$

где $W_H S_H$ — действующее значение произведения числа витков на сечение катушки потенциалметра;
 W_B — число витков катушки B ; $W_B = 10$;
 S_B — сечение катушки B ; $S_B = 7,08 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$.

Зная постоянную потенциалметра, определяют необходимое значение α_H для напряженности магнитного поля, равной $2 \cdot 10^5 \text{ а/м}$:

$$\alpha_H = \frac{H (S_H W_H)}{C_6},$$

где C_6 — баллистическая постоянная гальванометра, вб/м .

Необходимую напряженность магнитного поля получают изменением намагничивающего тока. Для определения магнитной проницаемости исследуемый ферропорошок плотно набивают в текстолитовую втулку и помещают в магнитный зазор. Устанавливают напряженность поля, равную $2 \cdot 10^5 \text{ а/м}$, и определяют проницаемость:

$$\mu = \frac{B}{H} = \frac{\alpha_B}{\alpha_H} \cdot \frac{S_H W_H}{S_B W_B}.$$

Величины тангенциального усилия и изменение вращающегося момента под воздействием различных факторов определяются с помощью установки, принципиальная схема которой приведена на рис. 79. Основными ее элементами являются: электродвигатель D , муфта M , реостат R , миллиамперметр mA , выключатели $П_1$ и $П_2$ и источник постоянного тока на напряжение 24 в.

Для определения тангенциального усилия устанавливают намагничивающий ток соответствующей величины и фиксируют величину момента на валу муфты.

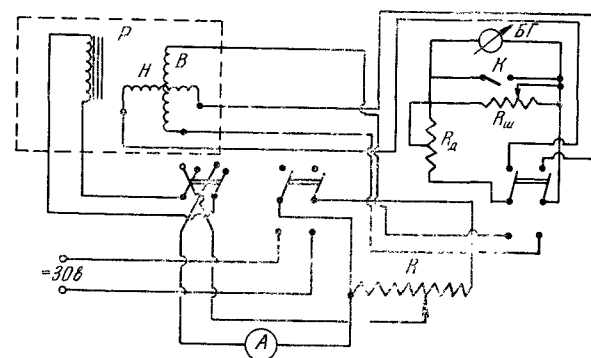


Рис. 78. Принципиальная схема μ -метра:
 P — пермеаметр; R — потенциалметр; $БГ$ — баллистический гальванометр; A — амперметр; R_d — добавочное сопротивление $БГ$; $R_{ш}$ — шунтовое сопротивление $БГ$; K — ключ

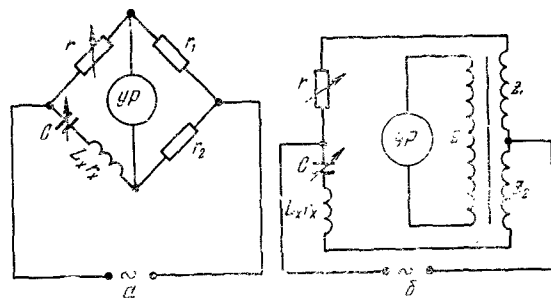


Рис. 80. Принципиальная схема установки УИМ-1 с резонансным мостом

Этот метод, основанный на компенсации индуктивности и сопротивления потерь измеряемого образца соответствующими плечами моста, позволяет определять интересные нас электромагнитные параметры при частоте и напряженности поля, значения которых приведены в табл. 31. В этой же таблице указаны предельные значения измеряемых параметров и погрешность их определения.

В качестве измерительной установки может служить резонансный мост УИМ-1 (рис. 80) или мост взаимной индуктивности УВИМ-1 (рис. 81).

Основными элементами резонансного моста (рис. 80, а), предназначенного для работы в диапазоне частот от 10 до 1000 кГц, являются магазин сопротивления r , магазин емкости C и плечи отношений r_1 и r_2 высоких классов точности. Плечи отношений могут быть реактивными (z_1 и z_2) и в этом случае (рис. 80, б) можно использовать дифференциальный трансформатор, вторичная обмотка которого z подключается к указателю равновесия (УР) моста.

Одним из основных требований к установке являются возможность изменения намагничивающего тока в пределах от 1 до 100 мА и высокая точность поддержания измерительной частоты.

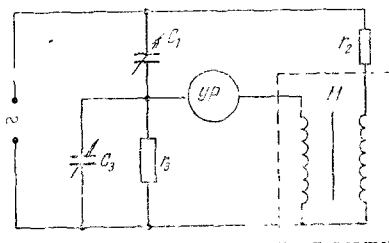


Рис. 81. Принципиальная схема установки УИМ-1 с мостом взаимной индуктивности

Таблица 31
Условия определения электромагнитных параметров мостовым методом

Электромагнитный параметр	Магнитодиэлектрик на основе			
	карбонильного железа		альсифера	
	f кГц	H_m а/м	f кГц	H_m а/м
$\mu_n = 10 \div 1000^*$ $(\Delta = \pm 2\%)^{**}$ $\text{tg} \delta_\mu = 10^{-3} \div 1$ $(\Delta = \pm 5\%)$ Коэффициенты потерь: $\delta_T = 1 \cdot 10^{-6} - 3 \cdot 10^{-5}$ $(\Delta = \pm 10\%)$ $\delta_H = 1 \cdot 10^{-9} - 1.5 \cdot 10^{-6}$ $(\Delta = \pm 20\%)$ $\delta_d = 2 \cdot 10^{-4} \div 5 \cdot 10^{-2}$ $(\Delta = \pm 20\%)$ $T K_\mu^{***} = 6 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}, 1/\text{град}$ $(\Delta = \pm 20\%)$	10—1000	8	100—300	8
	100; 300; 1000	8; 80	100—300	8; 80
	—	—	—	—
	10—1000	8; 80	10—300	8; 80
	—	—	—	—
Ферриты	100—1000	$\leq 0,8$	100—300	$\leq 0,8$
	10—1000	0,8	100—300	0,8; 8
	100—300	—	100—300	—
	100—300	—	100—300	—
	100—1000	$\leq 0,8$	100—300	$\leq 0,8$
	100—300	—	100—300	—

* Для ферритов $\mu_n = 100 - 6000$.

** Δ — допустимая ошибка. Имеется в виду погрешность измерения только электрических параметров.

*** В интервале температур, где этот коэффициент постоянен.

Для моста взаимной индуктивности УВИМ-1 (см. рис. 81), предназначенного для работы при частотах до 50 кГц, основными элементами являются высокого класса точности магазины емкости C_1 и C_3 и активные сопротивления r_2 и r_3 , работающие при силе тока до 100 мА. В этом случае требования к источнику питания остаются теми же.

По измеренному резонансным методом значению индуктивности подсчитывают магнитную проницаемость:

$$\mu = \frac{L'_x D_{cp} \cdot 10^7}{4 S W^2},$$

где L_x — индуктивность с учетом поправки на собственную емкость образца, Гн;

D_{cp} — средний диаметр сердечника, м.

Влияние собственной емкости учитывается формулой

$$L'_x = L_x (1 - \omega^2 L_x C_k) \text{ Гн},$$

где L_x — измеренное значение индуктивности, Гн;

C_k — собственная емкость образца, ф.

Собственная емкость образцов, проницаемость которых от частоты не зависит, определяется путем изменения индуктивности при двух частотах и одной и той же силе тока в образце и рассчитывается по формуле

$$C_k = \frac{L_2 - L_1}{L_2 L_1 (\omega_2^2 - \omega_1^2)} \bar{\phi},$$

где L_1 и L_2 — индуктивности, Гн, измеренные соответственно при круговых частотах ω_1 и ω_2 , Гц.

Тангенс угла магнитных потерь при соответствующих значениях частоты и напряженности поля определяют после измерения сопротивления потерь и индуктивности на мостовой схеме по формуле

$$\operatorname{tg} \delta_\mu = \frac{R_x}{\omega L'_x} = \frac{R'_k - R'_{обм}}{\omega L'_x},$$

где R_x — сопротивление потерь в сердечнике, Ом;

R'_k — сопротивление потерь катушки, Ом;

$R'_{обм}$ — активное сопротивление обмотки, измеренное на постоянном токе, Ом.

С учетом собственной емкости R'_x подсчитывается по формуле

$$R'_x = R_x (1 - 2\omega^2 L_x C_k) = R_x (1 - 2A) \text{ Ом},$$

где R_x — сопротивление образца, измеренное на заданной частоте, Ом.

Для определения относительной добротности и эффективной проницаемости магнитоэлектрических сердечников соответствующей формы можно воспользоваться резонансным методом.

В качестве измерительного прибора служит измеритель добротности (куметр), с помощью которого можно измерять требуемые характеристики в широком диапазоне частот.

После подключения образца к зажимам Z_x куметра устанавливают нужную частоту и регулированием емкости резонансного контура добиваются максимального отклонения указателя шкалы добротности, что соответствует моменту резонанса.

Индуктивность подсчитывают по формуле

$$L_x = \frac{1}{(2\pi f)^2 C} \text{ Гн},$$

где C — резонансная емкость куметра, ф.

Значение магнитной проницаемости определяют с помощью выражения, приведенного ранее.

При частотах до 300 кГц поправка к индуктивности на собственную емкость образца не превышает 1%, а при частоте 1 МГц она составляет около 10%. Собственную емкость определяют с помощью диэлектрического образца — заместителя во избежание ошибки, которая может быть вызвана частотной зависимостью проницаемости.

Для определения эффективной проницаемости производят на заданной частоте два измерения резонансной емкости: измерительной катушки с сердечником C_c и без него C_k . Подсчет эффективной проницаемости производится по формуле

$$\mu_{эф} = \frac{C_k}{C_c}.$$

Тангенс угла магнитных потерь определяют по формуле

$$\operatorname{tg} \delta_\mu = \frac{1}{Q} - \frac{R'_{обм}}{\omega L'_x},$$

где Q — добротность образца, отсчитываемая по шкале куметра;

$R'_{обм}$ — сопротивление обмотки, Ом;

L'_x — индуктивность катушки, Гн.

Для определения относительной добротности сердечника $Q_{\text{отн}}$ соответствующей формы производят измерения добротности катушки с сердечником Q_c и без него Q_k .

Подсчет относительной добротности осуществляют по формуле

$$Q_{\text{отн}} = \frac{Q_c}{Q_k}.$$

Погрешность определения $\text{tg} \delta_\mu$ и $Q_{\text{отн}}$ зависит от погрешности измерения добротности и резонансной емкости куметра.

Определение коэффициентов потерь на гистерезис, частотных и дополнительных потерь в диапазоне частот от 10 кГц до 1 МГц

Для определения коэффициентов потерь берут линейный участок зависимости $\text{tg} \delta_\mu$ от частоты и напряженности поля.

Коэффициент потерь на гистерезис определяют путем измерения $\text{tg} \delta_\mu$ при постоянной частоте и двух значениях напряженности поля H_{m1} и H_{m2} и подсчитывают по формуле

$$\delta_r = \frac{\text{tg} \delta_{\mu 2} - \text{tg} \delta_{\mu 1}}{H_{m2} - H_{m1}} \text{ м/а},$$

где $\text{tg} \delta_{\mu 2}$ и $\text{tg} \delta_{\mu 1}$ — тангенсы угла потерь соответственно при напряженностях H_{m2} и H_{m1} .

Для определения коэффициента частотных потерь производят измерения $\text{tg} \delta_\mu$ при постоянном значении напряженности поля H_m и двух значениях частоты. Подсчет δ_μ осуществляется по формуле

$$\delta_\mu = \frac{\text{tg} \delta_{\mu 2} - \text{tg} \delta_{\mu 1}}{f_2 - f_1} \text{ 1/Гц},$$

где $\text{tg} \delta_{\mu 2}$ и $\text{tg} \delta_{\mu 1}$ — тангенсы угла потерь при частотах f_2 и f_1 .

Для повышения точности определения δ_μ измерения следует производить при частотах f_1 и f_2 , значительно отличающихся друг от друга, и учитывать влияние собственной емкости при подсчете величины напряженности поля H_m .

Коэффициент дополнительных потерь определяют измерением тангенса угла магнитных потерь при частоте f и напряженности поля H_m и с учетом полученных значений для δ_r и δ_μ подсчитывают по формуле

$$\delta_d = \text{tg} \delta_\mu - (\text{tg} \delta_r + \text{tg} \delta_\mu) = \text{tg} \delta_\mu - \delta_r H_m - \delta_\mu f.$$

Определение начальной (относительной) магнитной проницаемости и тангенса угла магнитных потерь в диапазоне частот от 1 до 100 МГц

Определение электромагнитных параметров магнитных материалов на образцах с применением обмотки для частот более 1 МГц представляет большую трудность, вызванную погрешностями, вносимыми обмоткой.

Новосибирским государственным институтом мер и измерительных приборов предложен ряд методов, позволяющих определять $\text{tg} \delta_\mu$ и μ_n в диапазоне частот от 1 до 100 МГц без применения обмотки при измерениях и исключающих погрешности [157, 158].

В основу этих методов положено определение полного сопротивления намагничивающего элемента измерительной схемы. Испытуемый материал, помещенный в магнитное поле, вносит определенное изменение величины реактивной и активной составляющих полного сопротивления, по которому можно судить о параметрах магнитного материала.

Измерения производят на кольцевых сердечниках, размеры которых следует выбирать таким образом, чтобы отношение внешнего диаметра к внутреннему было равно 2—2,5, а максимальный внешний диаметр 15 мм.

Для определения параметров в диапазоне частот от 1 до 30 МГц можно применять высокочастотные двухконтурные пермеаметры типа ПВЧ, работающие на фиксированных частотах: ПВЧ-1 — на частоте 1 МГц; ПВЧ-2 — на частотах 5; 10; 20 и 30 МГц.

Начальную проницаемость и тангенс угла потерь подсчитывают по формулам:

$$\mu_n = 1 + \frac{k \frac{C_{\text{к.з.ф}}}{C_{\text{ф.х.х}}}}{L_d};$$

$$\operatorname{tg} \delta_{\mu} = \frac{\mu_n - 1}{\mu_n} \left\{ \frac{C_{\kappa.3.х.х} \cdot C_{\phi.х.х}}{C_{\kappa.3.\phi}^2} \left[\frac{1}{C_{\phi.х.х}^2} \left(\frac{C_{\phi}}{Q_{\phi}} - \frac{C_{\phi}^2}{Q_{х.х} C_{х.х}} \right) - \frac{1}{C_{\kappa.3.х.х}} \left(\frac{C_{\kappa.3}}{Q_{\kappa.3}} - \frac{C_{\kappa.3}^2}{Q_{х.х} C_{х.х}} \right) \right] + 2 \operatorname{tg} \delta_n \right\},$$

где k и $\operatorname{tg} \delta_n$ — постоянные пермеаметра;

$$L_d = 4,6 \cdot 10^{-9} h \lg \frac{D}{d}, \text{ гн, — геометрическая ин-}$$

дуктивность образца высотой h , с внешним диаметром D и с внутренним диаметром d ;

$C_{х.х}$ и $Q_{х.х}$ — резонансная емкость и добротность пермеаметра с разомкнутой вторичной обмоткой (холостой ход);

$C_{\kappa.3}$ и $Q_{\kappa.3}$ — то же, с замкнутой накоротко вторичной обмоткой (короткое замыкание);

C_{ϕ} и Q_{ϕ} — то же, с испытуемым образцом;

$$C_{\kappa.3.\phi} = C_{\kappa.3} - C_{\phi} \text{ нф;}$$

$$C_{\phi.х.х} = C_{\phi} - C_{х.х} \text{ нф;}$$

$$C_{\kappa.3.х.х} = C_{\kappa.3} - C_{х.х} \text{ нф.}$$

Наибольшая относительная погрешность по μ_n составляет 10%, а по $\operatorname{tg} \delta_{\mu}$ 30% $\pm 3 \cdot 10^{-2}$.

В диапазоне от 30 до 80 Мгц электромагнитные параметры определяют с помощью компенсационного держателя в сочетании с измерителем добротности.

Начальную проницаемость и тангенс угла потерь подсчитывают по следующим формулам:

$$\mu_n = \frac{\Delta l}{h} m + 1; \quad \operatorname{tg} \delta_{\mu} = \frac{Q' - Q''}{Q' Q''} \cdot \frac{C_1}{C_2^2 \omega^2 \mu_n L_d},$$

где Δl — изменение длины линии, м;

h — высота образца, м;

$m = \lg \frac{D_1}{D_2} / \lg \frac{d_1}{d_2}$ — постоянная держателя (D_1 — внешний диаметр линии, м; D_2 — внутренний диаметр линии, м; d_1 — внешний диаметр образца, м; d_2 — внутренний диаметр образца, м);

C_1 — емкость конденсатора куметра при разомкнутом ключе, нф;

C_2 — емкость дискового конденсатора при замкнутом ключе, нф;

Q' — величина добротности без образца;

Q'' — величина добротности с образцом.

Максимальная относительная погрешность по μ_n составляет 10%; по $\operatorname{tg} \delta_{\mu}$ 30% $\pm 3 \cdot 10^{-2}$.

Для определения μ_n и $\operatorname{tg} \delta_{\mu}$ в диапазоне частот 80—100 Мгц применяют одноконтурный пермеаметр с измерителем добротности. Подсчет параметров производят по формулам:

$$\mu_n = \frac{L_n}{L_d} \cdot \frac{C_{\kappa.3} - C_{\phi}}{C_{\phi}} + 1;$$

$$\operatorname{tg} \delta_{\mu} = \frac{1}{Q_{\kappa.3}} \cdot \frac{Q_{\phi} \cdot C_{\kappa.3} - C_{\phi}}{C_{\kappa.3} - C_{\phi}},$$

где $L_n = 4,6 \left(\lg \frac{D}{d} \right) \cdot 10^{-9}$ — индуктивность пермеаметра, гн;

$C_{\kappa.3}$, $Q_{\kappa.3}$ — резонансная емкость, нф, и добротность пермеаметра без образца;

C_{ϕ} , Q_{ϕ} — резонансная емкость, нф, и добротность пермеаметра с образцом.

При всех указанных измерениях можно определять напряженность поля, для чего необходимо собрать блок-схему, изображенную на рис. 82. На выход измерительного приемника (например, П5-1) включают датчик-катушку с малым числом витков, которую помещают в ис-

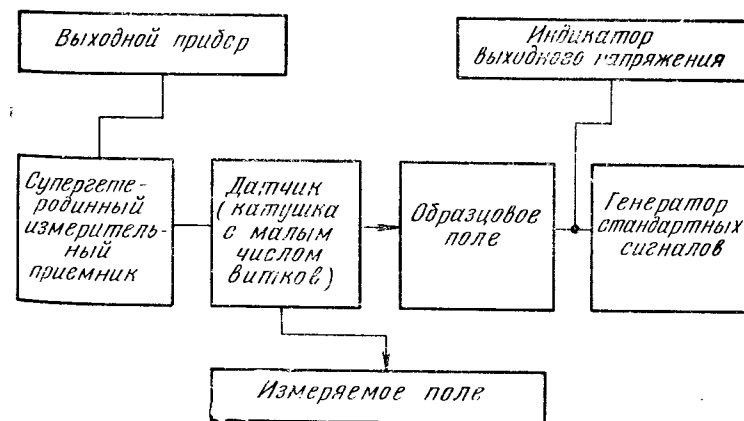


Рис. 82. Блок-схема измерения напряженности поля

следуемое поле. Приемник настраивают в резонанс с частотой поля и на эту же частоту настраивают генератор стандартных сигналов, на выход которого включен соленоид с известной площадью поперечного сечения. Затем датчик приемника переносят в соленоид, и регулировкой входного напряжения генератора стандартных сигналов добиваются такого же отклонения указателя выходного прибора, как и при помещении датчика в исследуемое поле.

Величину напряженности магнитного поля рассчитывают по формуле

$$H = \frac{10^7 u}{4 \pi \omega S} \text{ а/м,}$$

где u — амплитудное напряжение, приложенное к соленоиду, в;

ω — угловая частота, 1/сек;

S — площадь поперечного сечения соленоида, м².

3 Определение температурных коэффициентов μ_n и $\text{tg } \delta_\mu$, временной стабильности и влагостойкости

Температурный коэффициент магнитной проницаемости ($TK\mu_n = \beta_1$) определяют по изменению проницаемости образца в зависимости от изменения его температуры и рассчитывают по формуле

$$\beta_1 = \frac{\mu_2 - \mu_1}{\mu_1 (t_2 - t_1)} \text{ 1/град,}$$

где μ_2 и μ_1 — проницаемости образца при температурах t_2 и t_1 .

Для определения $\beta_1 = 200 \cdot 10^{-6}$ 1/град можно воспользоваться любой мостовой схемой, позволяющей чувствовать изменение индуктивности в 0,1%.

С помощью мостовой схемы можно также определить температурный коэффициент тангенса угла потерь ($TK \text{ tg } \delta_\mu = \beta_2$), который рассчитывают по формуле

$$\beta_2 = \frac{\text{tg } \delta_2 - \text{tg } \delta_1}{\text{tg } \delta_1 (t_2 - t_1)} = \frac{R_{K2} - R_{K1} \left(1 + \frac{L_2 - L_1}{L_1} \right)}{R_{K1} (t_2 - t_1)} \text{ 1/град,}$$

где R_{K1} и R_{K2} , L_1 и L_2 — сопротивления потерь и индуктивности обмотки с образцом катушки соответственно при температурах t_1 и t_2 :

$$L_2 = L_1 [1 + \beta_1 (t_2 - t_1)] \text{ гн.}$$

В значение R_K необходимо внести поправку, учитывающую изменение сопротивления обмотки в результате нагрева проводников, используя при этом следующую формулу:

$$R_{обм} = R_{обм_{20^\circ\text{C}}} [1 + \alpha_t (t - 20^\circ\text{C})] \text{ ом,}$$

где α_t — относительный температурный коэффициент электрического сопротивления проводников обмотки, 1/град.

При измерениях материалов с $\beta_1 \geq 3 \cdot 10^{-3}$ 1/град и $\beta_2 \geq 5 \cdot 10^{-3}$ 1/град можно воспользоваться измерителем добротности.

В этом случае

$$\mu_1 = \frac{D_{cp} \cdot 10^7}{4\omega^2 C_1 S W^2}; \quad \mu_2 = \frac{D_{cp} \cdot 10^7}{4\omega^2 C_2 S W^2},$$

где C_1 и C_2 — резонансные емкости, соответствующие температурам t_1 и t_2 и круговой частоте ω .

Температурный коэффициент тангенса угла потерь подсчитывают по формуле

$$\beta_2 = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_2 (t_2 - t_1)},$$

где Q_1 и Q_2 — добротности, соответствующие температурам t_1 и t_2 .

Приведенные методы измерения температурного коэффициента проницаемости непригодны при испытаниях магнитодиэлектриков на основе карбонильного железа марок П и П_с, так как эти порошки характеризуются небольшим значением β_1 , лежащим в пределах от -50 до $+50 \cdot 10^{-6}$ 1/град.

В этом случае необходимо пользоваться методом биеений с помощью измерительной аппаратуры ТКИ, блок-схема которой изображена на рис. 83. Коэффициент β_1 определяется по изменению частоты измерительного генератора, в контур которого включена измеряемая катушка, подвергающаяся воздействию температуры.

С помощью осциллографа сравнивают разностную частоту, полученную при смешении колебаний двух высо-

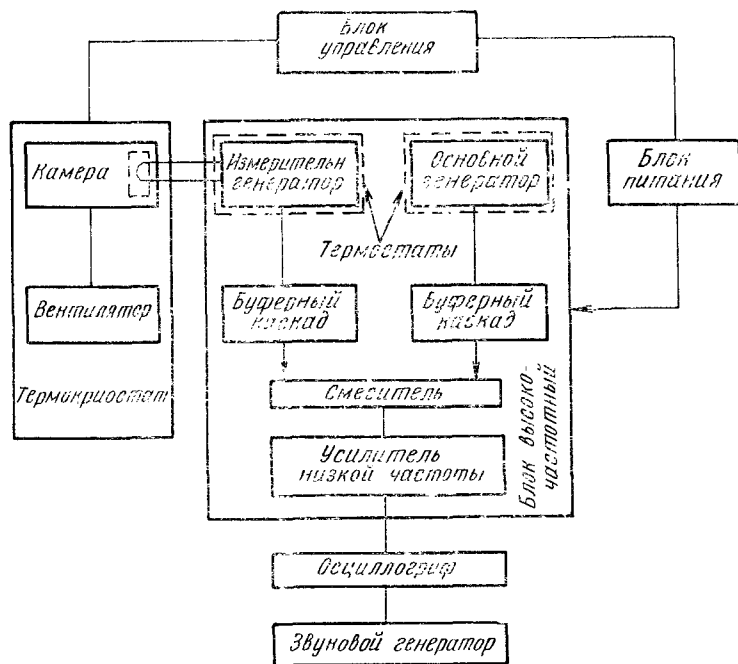


Рис. 82. Блок-схема установки типа ТКИ

кочастотных генераторов (основного и измерительного), с частотой генератора звуковых частот.

Для повышения стабильности частоты основной генератор должен иметь кварцевый резонатор и должен быть термостатирован вместе с измерительным генератором, чтобы колебания температуры не превышали $\pm 0,5$ град. Конденсатор переменной емкости измерительного генератора для повышения точности измерений должен обладать малым температурным коэффициентом (не более $10 \cdot 10^{-6}$ 1/град) и высокой стабильностью.

Пределы регулирования емкости должны быть от 50 до 1500 пф.

Для проведения измерений подсчитывают число витков обмотки, исходя из значений магнитной проницаемости образца, частоты основного генератора и пределов изменения емкости конденсатора, входящего в контур измерительного генератора.

Образец с обмоткой предварительно подсушивают при температуре 100 °С в течение 1 ч, после чего включают в контур измерительного генератора.

Задав на звуковом генераторе соответствующую частоту, изменением емкости конденсатора измерительного генератора добиваются остановки фигуры Лиссажу на экране осциллографа. При этом разностная частота (измерительного и основного генератора) становится равной частоте звукового генератора.

Для подсчета β_1 следует пользоваться формулой

$$\beta_1 = \pm \frac{2(f_2 - f_1)}{f(t_2 - t_1)} \text{ 1/град},$$

где f_1 и f_2 — значения разностных частот соответственно при температурах t_1 и t_2 , отсчитываемых по шкале генератора звуковых частот;

f — частота основного генератора.

Временную стабильность проницаемости можно определять с помощью мостовых схем, позволяющих оценивать изменение индуктивности до 0,1%.

Вся установка должна быть термостатирована, чтобы на условия опыта не влияла температура внешней среды.

Влагостойкость магнитоэлектрических сердечников может быть оценена на основе относительного изменения проницаемости или тангенса угла потерь после увлажнения испытуемого образца. Но наиболее чувствительным методом, как показали соответствующие опыты, является измерение температурного коэффициента проницаемости сухого и увлажненного образца методом биений.

Из-за большего изменения собственной емкости увлажненного образца по сравнению с сухим при нагреве от температуры t_1 до t_2 происходит кажущееся увеличение температурного коэффициента проницаемости. Критерием влагостойкости при этом может служить отношение $\beta_{1\text{с}}$ сухого образца к $\beta_{1\text{у}}$ увлажненного образца, т. е.

$$K_{\text{в}} = \frac{\beta_{1\text{с}}}{\beta_{1\text{у}}}.$$

Определение влагостойкости магнитоэлектрических сердечников на основе карбонильного железа указанным методом показало, что при использовании в качестве предварительной изоляции феррочастиц гидрофильного жидкого стекла $K_{\text{в}} = 0,1$. Применение фосфатированных порошков карбонильного железа повысило $K_{\text{в}}$ до 0,5.

Высокие электромагнитные показатели карбонильного железа, чистота порошков и возможность варьировать их свойства в процессе получения обусловили широкое его применение в радиотехнике, автоматике, отчасти в металлургии, а также в феррографии и магнитной дефектоскопии [159].

1 Карбонильное железо в радиотехнике и проводной связи

Магнитодиэлектрические сердечники для аппаратуры проводной связи

Эти детали выполняют тороидальной или броневой формы (рис. 84, а и б).

Ферромагнитной основой сердечников этого типа является порошковое карбонильное железо, характеризующееся низкими значениями отдельных коэффициентов потерь [160]. Такой порошок содержит 0,6% С, 0,59% N и 0,95% О; средний диаметр его частиц равен 2,3 мкм.

В качестве диэлектриков используется жидкое содовое стекло (по ГОСТ 962—41) для предварительной изоляции феррочастиц и бакелитовая смола как связующее (по ГОСТ 901—56). Количество жидкого стекла составляет 1% к массе порошка, а количество бакелитовой смолы 5,5%.

Для определения электромагнитных свойств магнитодиэлектрика изготовляют сердечники тороидальной формы. Их прессуют при удельном давлении 10 Т/см² и комнатной температуре.

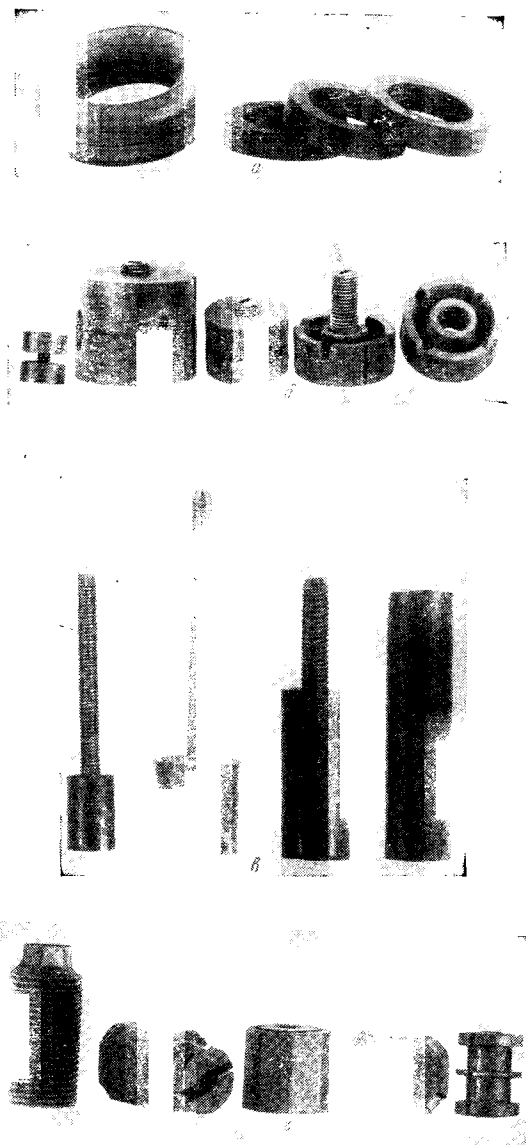


Рис. 84. Сердечники: а — тороидальной формы; б — броневой формы; в — стержневой формы; г — разомкнутой формы для частот выше 20 Мгц

После прессовки сердечники проходят следующую термообработку:

1) выдержку на воздухе при комнатной температуре в течение 24 ч;

2) нагрев в течение 6 ч до 120 °С, выдержку при этой температуре 10 ч и последующее охлаждение на воздухе до комнатной температуры;

3) нагрев в течение 4 ч до 140 °С, выдержку при этой температуре 6 ч и последующее охлаждение на воздухе до комнатной температуры;

4) пропитку в течение 15 мин в 10%-ном спиртовом растворе бакелитовой смолы (считая на сухой остаток) и выдержку на воздухе 6 ч;

5) нагрев в течение 4 ч до 140 °С, выдержку при этой температуре 6 ч и последующее охлаждение в термостате в течение 12 ч до комнатной температуры.

Электромагнитные параметры изготовленных таким образом сердечников приведены в табл. 32.

Магнитодиэлектрик для радиотехнических сердечников, работающих при частотах до 1 Мгц

Магнитодиэлектрические сердечники для частот до 1 Мгц выполняют в основном броневого или стержневой формы (см. рис. 84, б и в).

Для этих частот могут быть использованы сердечники на основе обезуглероженного карбонильного железа (ВКЖ) и бакелитовой смолы.

Обезуглероженное карбонильное железо состоит из частиц сферической формы, характеризующихся средним диаметром $d_{\text{ср}} = 3,5$ мкм и содержанием углерода до 0,1%. Диэлектриком в данном случае служит бакелитовая смола в количестве 4,5%.

Пресс-порошок изготавливают лаковым методом. Из полученного порошка при удельном давлении 10 Т/см² и комнатной температуре прессуют сердечники требуемой формы.

После прессовки сердечники выдерживают при комнатной температуре в течение 24 ч, а затем подвергают термообработке в течение 1 ч при 130 °С.

Электромагнитные параметры такого магнитодиэлектрика приведены в табл. 32. Для сравнения в этой же таблице даны параметры магнитодиэлектрика на основе

Таблица 32

Электромагнитные параметры магнитодиэлектриков, применяемых в радиотехнике

Область применения	Марка порошка, из которого изготовлен магнитодиэлектрик	μ_n	Коэффициенты раздельных потерь				$TK_{\mu_n} \cdot 10^6, \frac{1}{град}$
			$\delta_r \cdot 10^6, м/а$	$\delta_q \cdot 10^9, 1/гц$	$\delta_d \cdot 10^3$		
Сердечники проводной аппаратуры для частот до 20 Мгц	П П-экстра	11,0	1,8	2,30	0,15	45	
		11,3	1,0	0,75	0,11	25	
Радиотехнические сердечники для частот, Мгц:	ВКЖ	21,0	34,0	11,0	0,85	260	
		Альсифер Р-20 Р-10	22,0	15,0	23,0	0,96	320
	11,4		3,4	2,3	0,12	100	
	12,9		4,0	4,4	0,38	200	
	Р-100	10,2	1,4	0,9	0,15	115	
до 50	Р-20 (с полистиролом)	9,2	2,0	1,5	0,21	90	
повышенной стабильности	Р-20 (термообработанные)	10,5	1,5	3,5	0,45	80	

альсифера, близкого по величине начальной магнитной проницаемости к восстановленному карбонильному железу. Из сравнения видно, что магнитодиэлектрик на основе ВКЖ характеризуется низкой величиной коэффициента потерь на вихревые токи и большими потерями на гистерезис.

В связи с указанными особенностями магнитодиэлектрик на основе ВКЖ был использован для изготовления броневых сердечников, работающих в диапазоне частот до 500 кГц (табл. 33).

Таблица 33

Электромагнитные параметры броневых сердечников на основе восстановленного карбонильного железа (ВКЖ)

Тип сердечника	f , кГц	$Q_{отн}$	$\mu_{эф}$
СБ-5а	90	1,6	7,5
СБ-5а	210	0,7	6,8
СБ-1а	500	1,6	2,4

Следует отметить, что на основе порошка ВКЖ может быть получен магнитодиэлектрик с μ_n до 90. Однако при этом соответственно возрастают магнитные потери.

Магнитодиэлектрик для радиотехнических сердечников, работающих при частотах до 20 МГц

Магнитодиэлектрические сердечники для работы при частотах до 20 МГц также выполняют в основном броне-вой и стержневой формы (см. рис. 84, б и в).

Для рассматриваемого диапазона могут быть получены магнитодиэлектрики на основе порошков карбонильного железа марок Р-10 и Р-20 с применением двойной изоляции: жидкого стекла для предварительной изоляции феррочастиц и бакелитовой смолы как связующего. Количество жидкого стекла составляет 0,2% к массе порошка, а количество бакелитовой смолы 4%.

Эти магнитодиэлектрики отличаются друг от друга в основном величиной потерь [161].

Порошки содержат: 0,85% С; 0,70% N; 0,90% О.

Средний диаметр частиц порошка марки Р-10 равен 3,5 мкм, а порошка марки Р-20 равен 2,5 мкм.

Пресс-порошок готовят так же, как и для магнитодиэлектрика, предназначенного для высокочастотных сердечников аппаратуры проводной связи. Из полученного порошка делают сердечники цилиндрической, тороидальной и броневой формы.

Изготовление сердечников предусматривает следующие операции:

1) прессовку при комнатной температуре и удельном давлении 6—10 Т/см²;

2) выдержку на воздухе при комнатной температуре 4 ч;

3) нагрев в течение 1 ч до 130 °С и выдержку при этой температуре в течение 1 ч;

4) охлаждение до комнатной температуры.

Электромагнитные свойства рассматриваемых магнитодиэлектриков приведены в табл. 32.

Преимущества этих магнитодиэлектриков проявляются в большей мере при исследовании их частотных характеристик.

Магнитодиэлектрик для радиотехнических сердечников, работающих при частотах выше 20 МГц

Магнитодиэлектрические сердечники для частот выше 20 МГц выполняют в основном разомкнутой формы (см. рис. 84, г).

Ферромагнитной основой таких сердечников является фракция порошка карбонильного железа, полученная методом газовой сепарации.

Такой порошок содержит 0,83% С, 0,72% N, 0,94% О; средний диаметр его частиц равен 1,3 мкм.

Рецептура изоляции и метод изготовления магнитодиэлектриков такие же, как для сердечников, работающих при частотах до 20 МГц.

До разработки рассматриваемого магнитодиэлектрика радиотехнические сердечники для частот более 20 МГц изготавливали на основе карбонильного железа марки Р-20 ($d_{ср} = 2,5 \div 3$ мкм) и полистирола. При этом концентрация ферромагнитной основы составляла 60%.

Приводимые в табл. 32 сравнительные данные характеризуют более высокие электромагнитные свойства магнитодиэлектрика нового типа.

Магнитодиэлектрик для стабильной работы при температуре 150 °С

Магнитодиэлектрик данного типа был создан на основе исследования структуры карбонильного железа при воздействии на него повышенной температуры и после разработки соответствующей технологии изготовления сердечников, стабилизирующей их параметры [160].

Ферромагнитной основой температурно-стабильного магнитодиэлектрика может служить порошковое карбонильное железо марки Р-20, а диэлектриком — жидкое стекло в качестве предварительной изоляции (0,2%) и бакелитовая смола как связующее (4%). Основными технологическими факторами, определяющими стабильность магнитодиэлектрика, являются предварительная изоляция и режим термообработки, заключающийся в следующем:

- 1) подъем температуры до 130 °С в течение 1 ч;
- 2) выдержка при 130 °С в течение 4 ч;
- 3) подъем температуры до 150 °С в течение 1 ч;
- 4) выдержка при 150 °С в течение 6 ч;
- 5) подъем температуры до 180 °С в течение 1 ч;
- 6) выдержка при 180 °С в течение 6 ч.

Этот магнитодиэлектрик характеризуется следующей стабильностью после 400 ч работы при температуре 150 °С:

$$\frac{\Delta L}{L} \leq 0,2\%.$$

Такой магнитодиэлектрик может быть использован в диапазоне частот до 20 МГц. Его электромагнитные свойства, измеренные при частотах до 250 кГц, приведены в табл. 32.

Частотные характеристики рассмотренных магнитодиэлектриков (рис. 85) показывают, что их начальная проницаемость не зависит от частоты, а тангенс угла магнитных потерь имеет практически линейный характер, причем наименьшим значением потерь на высоких частотах характеризуется магнитодиэлектрик на основе карбонильного железа марки Р-100.

В настоящее время в Советском Союзе и за рубежом применяются более эффективные методы изоляции феррочастиц при изготовлении высокостабильных сердечни-

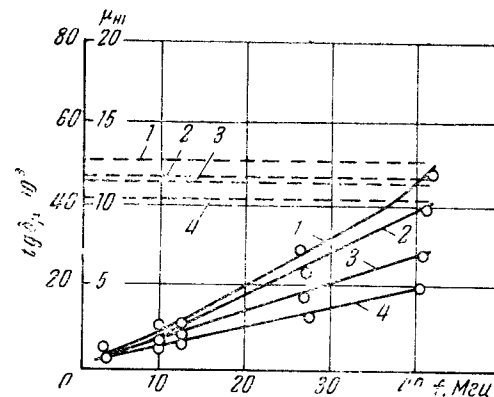


Рис. 85. Зависимость от частоты $\lg \delta_{\mu}$ и μ_n магнитодиэлектриков на основе порошков карбонильного железа различных марок:
1 — Р-10; 2 — Р-20; 3 — П-экстра; 4 — Р-100

ков. Эти методы предусматривают фосфатирование частиц, покрытие их влагостойкими лаками или клеем и применение высококачественных диэлектрических связующих.

2 Карбонильное железо для элементов автоматики (порошковые электромагнитные муфты)

За последние годы карбонильное железо в Советском Союзе и за рубежом широко применяют в качестве ферромагнитного наполнителя для электромагнитных порошковых муфт и тормозов. Действие этих новых элементов автоматики основано на свойстве жидкого или порошкообразного ферромагнитного наполнителя увеличивать под действием магнитного поля свою вязкость и прочно «прилипать» к поверхностям магнитной системы [113].

На основе порошковых муфт могут быть созданы быстроедействующие электрохимические усилители следящих систем, устройства для безударного пуска, ограничения и измерения вращающего момента, дистанционного управления сцеплением и расцеплением двигателя.

В муфтах с жидким наполнителем применяют карбонильное железо со средним диаметром частиц 4—12 мкм, взвешенное в минеральном или кремнийорганическом масле в соотношении от 8 до 4 в. ч. железа на 1 в. ч. жидкой фазы. Такая ферромагнитная взвесь обладает спо-

способностью затвердевать при действии магнитного поля и создает благоприятные условия для плавного действия порошковой муфты.

При использовании смеси, состоящей из 5 в. ч. карбонильного железа марки Р-10 и 1 в. ч. веретенного масла марки 20В (по ГОСТ 2854—51) в муфтах с диаметром рабочей полости от 0,05 до 0,1 м было получено удельное усилие сдвига $\tau_s = 0,7 \div 0,8 \text{ кг/см}^2$ при $B = 1,2 \div 1,4 \text{ тл}$.

Однако муфты с жидким наполнителем не нашли широкого применения из-за недостаточной временной стабильности передаваемого момента и изменения параметров взвеси даже в нерабочем состоянии.

Лучшими свойствами по стабильности параметров обладают муфты с сухим наполнителем. В этих муфтах слой порошка в зазоре между пластинами представляет собой пластичную среду с сопротивлением сдвигу, зависящим от магнитной индукции. На рис. 86 схематично показано действие магнитного поля на частицы ферропорошка, расположенные в пространстве между двумя параллельными

стальными пластинами. Поле, направленное перпендикулярно пластинам, вызовет распределение феррочастиц вдоль силовых линий, сцепление пластин и сопротивление сдвигу в направлении, перпендикулярном направлению поля.

Это свойство используется в порошковых муфтах для передачи движения от ведущего элемента к ведомому.

При увеличении тока возбуждения повышается магнитная индукция в рабочем зазоре (заполненном порошком), увеличивается тангенциальная сила, необходимая для сдвига ведущей части относительно ведомой, а следовательно, и вращающий момент, передаваемый муфтой. Если момент сопротивления, приложенный к ведомой части, превосходит рабо-

чий момент электромагнитной порошковой муфты, происходит проскальзывание. При этом величина допустимого скольжения и время, в течение которого скольжение допустимо, определяются теплоизлучающей способностью муфты, нагревостойкостью изоляции обмотки возбуждения, нагревостойкостью (окисляемостью) ферромагнитной смеси и допустимой температурой работы подшипников.

Основным фактором, определяющим вращающий момент, передаваемый муфтой, является удельное усилие сдвига τ_s , величина которого зависит от магнитной индукции в рабочем зазоре, величины рабочего зазора, сорта наполнителя, состава смеси и ряда конструктивных факторов. Если в обмотке возбуждения отсутствует ток, то наполнитель должен сохранить свою подвижность и сыпаться в специально предусмотренные для этого полости, а муфта не должна передавать вращающий момент.

В качестве ферромагнитной смеси может служить карбонильное железо с небольшим количеством разделителя или без такового, но изолированное соответствующими термостабильными пленками. Применение разделителя или изоляции феррочастиц предусматривает повышение сыпучести наполнителя и стойкости к спеканию при повышенных температурах; в противном случае может значительно измениться величина магнитной проницаемости рабочего слоя муфты и передаваемый ею момент.

Для практически применяемых смесей величина τ_s колеблется от $0,5 \cdot 10^4$ до $1,0 \cdot 10^4 \text{ кг/см}^2$. При этом на 20—40 в. ч. ферромагнитного порошка добавляется 1 в. ч. разделителя.

Наибольшее распространение в качестве наполнителя малогабаритных порошковых муфт получили ферромагнитная смесь на основе карбонильного железа, изолированного окисью кремния, с использованием в качестве наполнителя окиси цинка, служащего разделителем, и карбонильное железо, изолированное окисью алюминия.

Муфты с ферромагнитным наполнителем по своей конструкции можно классифицировать по следующим основным признакам:

- 1) форме и расположению рабочих зазоров (сцепляющих слоев) относительно оси вращения;
- 2) числу рабочих зазоров;
- 3) числу катушек возбуждения;

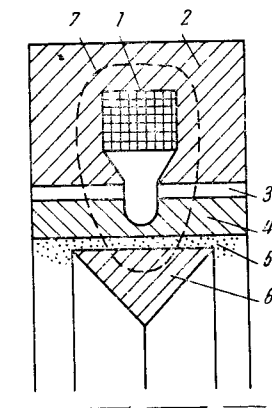


Рис. 86. Схема муфты с сухим наполнителем и неподвижным магнитопроводом:

1 — обмотка возбуждения; 2 — неподвижный магнитопровод; 3 — воздушный зазор; 4 — ведущая часть; 5 — рабочий зазор, заполненный порошком; 6 — ведомая часть; 7 — магнитная силовая линия

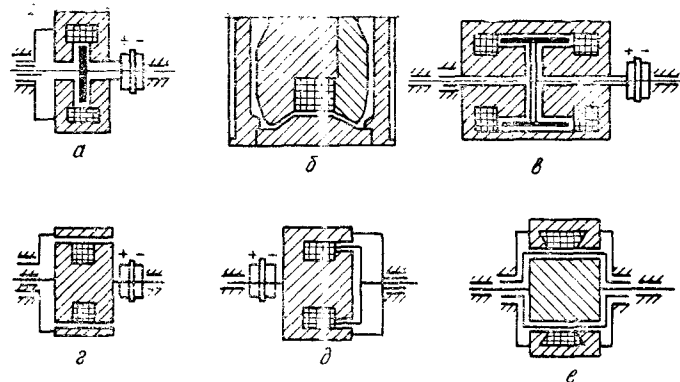


Рис. 87. Конструктивные схемы ЭПМ: а — контактная с дисковым ротором; б — контактная с инерционным ротором и конусными рабочими зазорами; в — контактная с малоинерционным ротором и двумя обмотками возбуждения; г — контактная с инерционным ротором; д — контактная с малоинерционным ротором; е — бесконтактная с инерционным ротором; ж — бесконтактная с малоинерционным ротором

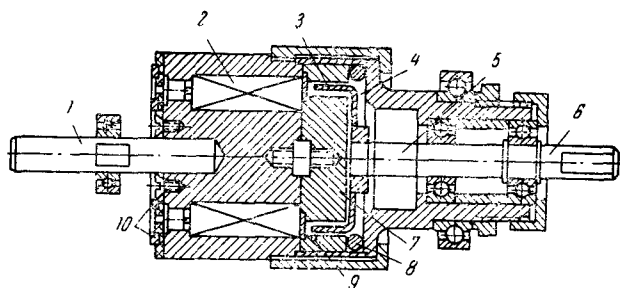


Рис. 88. Схема ЭПМ фирмы «Бендикс» (США) с торцовыми контактными кольцами и цилиндрическим малоинерционным ротором:

1 — ведущий вал; 2 — обмотка возбуждения; 3 — рабочий зазор; 4 — ротор; 5 — уплотнения ведомого вала; 6 — ведомый вал; 7 — полюсный наконечник; 8 — уплотнительное кольцо; 9 — немагнитное кольцо; 10 — контактные кольца

4) способу подвода тока в обмотке возбуждения (вращающаяся или неподвижная обмотка);

5) соотношению моментов инерции ведомой и ведущей частей.

На рис. 87 схематично представлены различные конструкции электромагнитных порошковых муфт (ЭПМ). На рис. 88 показана схема конструкции контактной ЭПМ фирмы «Бендикс» (США), предназначенной для усилителя мощности следящей системы автоматической настройки передатчика. В этой муфте стальной цилиндрический ротор длиной $6,3 \cdot 10^{-3}$ м и с наружным диаметром $25,4 \cdot 10^{-3}$ м вращается в рабочем зазоре, заполненном карбонильным железом марки Е (по своим характеристикам железо этой марки соответствует карбонильному железу отечественного производства марки Р-10). Феррочастицы карбонильного железа имеют плотность $4,4 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; содержание углерода в порошке составляет 0,6%. Скорость вращения муфты может изменяться от 1000 до 2000 об/мин. Максимальный момент равен $3,5 \text{ кг} \cdot \text{см}$. Муфта может работать при температурах от -55 до $+85^\circ \text{C}$.

3 Карбонильное железо в феррографии

Порошки карбонильного железа можно применять для обнаружения магнитных полей и выявления их конфигурации [162]. Этот эффект достигается в результате пондеромоторного действия магнитного поля — частицы достаточно легкого магнитного порошка перераспределяются по силовым линиям магнитного поля, и получающаяся порошковая фигура («порошковое изображение») передает с некоторым приближением картину силовых линий.

В технике бывают случаи, когда надо либо проявить некоторые заранее заданные пространственные магнитные поля, либо намеренно создать проявляемые магнитные поля в определенном порядке и передать им полезную информацию.

Примером первого случая является магнитная порошковая дефектоскопия, которая позволяет после намагничивания стальных деталей обнаружить поверхностные трещины и другие дефекты в виде локальных полей рассеяния в местах этих дефектов, а также исследовать микроструктуру стали и других магнитных материалов высокодисперсными ферромагнитными порошками.

Примером второго случая является феррография — один из новых скоростных способов регистрации электрических сигналов. Процесс состоит из четырех основных

стадий: записи электрических сигналов на материал с магнитножесткими характеристиками с помощью магнитных головок проявления, получения скрытого магнитного изображения мелкими магнитными порошками, переноса порошкового изображения на бумагу и его закрепления (рис. 89.) Таким образом, на вход феррографического устройства подается электрический сигнал, подлежащий регистрации, а на выходе создается изображение, предназначенное для чтения или рассмотрения.

Регистрация электрических сигналов, передаваемых по каналу связи или получаемых из электронных вычислительных машин и измерительных приборов, производится телеграфными, фототелеграфными, цифро- и буквопечатающими устройствами. Все эти приборы могут быть выполнены на феррографическом принципе.

В качестве магнитоносителей наибольшие перспективы пока имеют магнитофонные пластмассовые ленты (например, типов 2; 4 и 6), отличающиеся от используемых в звукозаписи только значительно большей шириной (до 200—500 мм), и барабаны из немагнитных материалов, покрытые магнитножесткими сплавами Co—Ni—P (№ 1 и 2).

Изображения записываются магнитными головками, а тип развертки зависит от конкретной задачи. В простейшем случае при регистрации (приеме) фототелеграфных сигналов единичная головка совершает винтовое перемещение по поверхности магнитного барабана и оставляет на нем в такт с поступающими в головку сигналами скрытое магнитное изображение, передаваемое по фототелеграфу (рис. 90).

Запись может проводиться как синусоидальным, так и импульсным сигналами. При записи полутонных изображений импульсный или односторонне-ограниченный

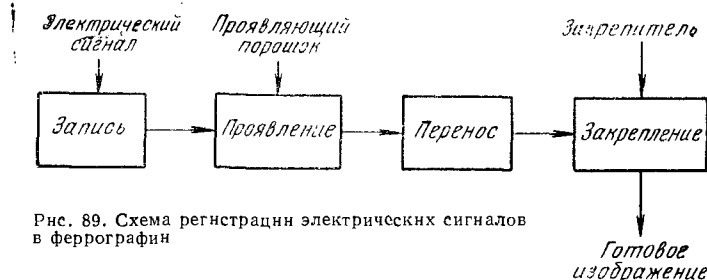


Рис. 89. Схема регистрации электрических сигналов в феррографии

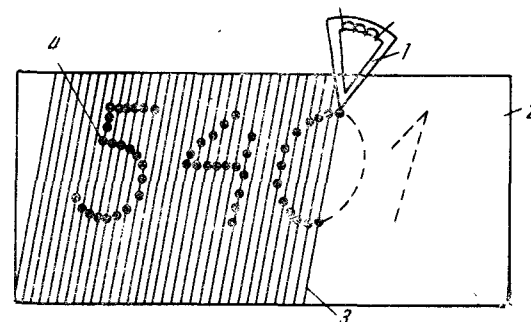


Рис. 90. Схема записи по отдельным элементам (одной головкой последовательно пишется элементы изображения): 1 — магнитная головка; 2 — магнитоноситель; 3 — магнитная дорожка; 4 — скрытое магнитное изображение

синусоидальный сигнал предпочтительней, чем непрерывный синусоидальный сигнал.

Для проявления (визуализации) скрытого магнитного изображения выбор проявляющего порошка может иметь решающее значение. Проявителем должен быть магнитномягкий порошок. Цвет порошка в тех практически важных случаях, когда порошковое изображение переносится на бумагу, должен быть черным для получения контрастного изображения на бумаге. Поэтому иногда в феррографии применяют порошки окисленного железа. Напротив, наблюдение записи непосредственно на магнитофонных лентах, имеющих коричневый цвет, удовлетворительно осуществляется порошком серого цвета, в частности карбонильным железом.

Карбонильное железо, имеющее размеры частиц до 10 мкм, можно применять пока только в процессе с мокрым проявлением магнитной записи (и в этом случае желательно исключить из проявителя частицы порошка < 2—1 мкм). Таким образом, требования к карбонильному железу для феррографии отличаются от общепринятых.

Примером практического использования карбонильного железа марки Р-10 может служить быстродействующее графическое устройство (БГУ-1). В блок печати БГУ-1 (рис. 91) вставляется ленточный пластмассовый магнитоноситель 1 (магнитофонная лента шириной 290 мм) с записанным на нем в отдельном блоке записи изображением графика. Магнитоноситель в блоке печати разматывается с подающей бобины 2, огибает внутреннюю направляющую

камеры проявления 3, далее проходит зону действия вентиляторов сушки 4, узел печати 5 и мимо узла очистки 6 поступает к приемной бобине 7. Камера проявления 8 после наполнения ее проявляющей суспензией барботируется для стабилизации суспензии сжатым воздухом, который поступает по трубопроводу 9. В качестве проявляющей суспензии используется взвесь карбонильного железа Р-10 в бензине Б-70 в соотношении 0,020—0,050 кг/л. Выбор бензина обусловлен тем, что он не коррозийно действует на магнитофонную ленту во время и после проявления.

Бумага в блоке печати сматывается с подающей бобины 10, увлажняется, проходя между резиновыми роликами 11, один из которых частично погружен в ванну 12 с водой, проходит к узлу печати, где контактирует с проявленным магнитносителем; далее пропускается через камеру закрепления 13, обдувается вентилятором 14 и наматывается на приемную бобину 15. Камера закрепления примерно аналогична проявляющей, но работает без барботаж. Закрепителем является отфильтрованный раствор термопрена в бензине.

Скорость выхода бумажной ленты с отпечатанным графиком в БГУ-1 составляет 20 или 40 мм/сек и в основном ограничена необходимостью сушки магнитносителя и бумаги после их соприкосновения с жидкостями.

Как видно из вышесказанного, возможность проявления магнитной записи карбонильным железом, открывает новые области применения ее. Сама запись становится видимой, что облегчает настройку аппаратуры, установку головок и т. д.

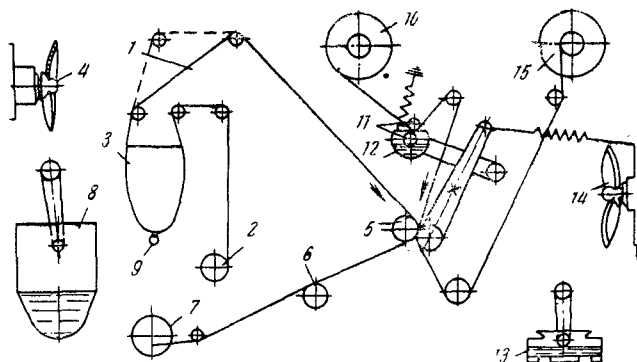


Рис. 91. Кинематическая схема печатающего блока БГУ-1

4 Карбонильное железо в порошковой дефектоскопии

Не менее важной областью применения карбонильного железа является, как уже упоминалось, порошковая дефектоскопия. Метод порошковой дефектоскопии по обнаружению дефектов в стальных деталях основан на выявлении поля магнитной утечки около дефекта магнитными частицами порошка [163].

Образованное дефектом неоднородное магнитное поле может быть выявлено ферромагнитными частицами, которые под воздействием магнитных сил будут затягиваться в места наибольшей концентрации силовых линий утечки и приближаться к месту дефекта. Скопление порошка на дефектах в виде «жилок» получается при использовании трех различных методов:

- 1) нанесения на исследуемую поверхность сухого порошка при помощи сита (сухой метод);
- 2) осаждения на исследуемой поверхности мелкодисперсного порошка, взвешенного в жидкой среде (метод суспензии, иногда называемый также мокрым методом);
- 3) осаждения на исследуемой поверхности частиц из магнитного аэрозоля, в который вводится испытуемое изделие.

В результате проведенных исследований было установлено, что выбор ферромагнитного порошка с оптимальными свойствами зависит от размера частиц, их формы и магнитных свойств. Размер частиц при магнитном испытании должен находиться в соответствии с величиной выявляемых дефектов, т. е. для выявления крупных дефектов должен применяться крупнозернистый порошок, а для мелких дефектов — мелкий порошок («пудра»).

Эмпирически установлено, что частицы с небольшой коэрцитивной силой обладают хорошими магнитными свойствами для выявления поверхностных дефектов и, наоборот, для выявления глубоких дефектов более эффективны частицы с большой коэрцитивной силой.

Сообразуясь с этими требованиями, для дефектоскопии применяют порошки магнетита ($\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), порошок ферромагнитной окиси железа ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и смесь порошков карбонильного железа и магнетита, соответствующим образом термообработанную. В последнем случае ферромагнитный порошок получается из смеси карбо-

нильного железа с магнетитом или с окисью железа путем нагревания смеси до температуры свыше 570 °С.

Количество компонентов в исходной смеси должно удовлетворять отношению $\text{Fe} : \text{Fe}_3\text{O}_4 = 8 : 2$.

В настоящее время проводятся широкие исследования для установления возможности непосредственного применения в порошковой дефектоскопии различных порошков карбонильного железа.

5 Карбонильное железо в металлургии

В последние годы наблюдается определенный интерес к применению порошкового карбонильного железа в металлургических целях. При выплавке многих прецизионных сплавов весьма важной является чистота шихтовых материалов, поскольку даже небольшие примеси других металлов, а также серы и фосфора резко влияют на свойства сплавов и в первую очередь на их физические характеристики.

Работами, проведенными в ЦНИИЧМ [164, 165], выявлена зависимость магнитной проницаемости и коэрцитивной силы сплава 50Н от содержания кислорода, углерода (до 0,003 %) и серы (до 0,005 %).

Как известно, порошковое карбонильное железо обладает высокой чистотой и свободно от примесей за исключением углерода, азота и кислорода, содержание которых достигает 0,8—1,0 % (каждого). В работе [166] описаны исследования по обезуглероживанию карбонильного порошка, имевшие целью получение железной губки, содержащей минимальные количества всех примесей (содержание железа по разности не менее 99,96 %).

Порошок карбонильного железа (содержавший в различных партиях 0,85—1,0 % С, 0,65—0,75 % N и 0,5—0,65 % О) загружали (навалом) в реторту — трубу из нержавеющей стали диаметром 273 мм, длиной 1,25 м, с приваренным днищем и водоохлаждаемой крышкой на резиновой прокладке. Количество порошка колебалось в пределах от 40 до 60 кг.

Над днищем на высоте 28—30 мм укреплено ложное дно с мелкими отверстиями; по трубке диаметром 8—12 мм (идущей от крышки) в пространство между днищами подавали водород с точкой росы —35 °С. Реторты на-

гревали в вертикальных шахтных электропечах с автоматическим регулированием.

Наилучшие результаты были получены после обработки порошка водородом при 500—550 °С в течение 25—30 ч. Расход водорода составлял 1,5—2,0 м³/ч. В результате такой обработки получалась губка (в виде кусочков со средними размерами 10-25 мм), содержащая не более 0,002 % С. Во многих партиях содержание углерода было 0,001 % и ниже. Наряду с обезуглероживанием интенсивно идет и удаление азота; уже за первые 5—7 ч содержание азота падает до 0,005—0,007 % и к концу выдержки достигает 0,002—0,004 %.

Однако такой режим не позволяет снизить содержание кислорода, которое, как правило, остается на уровне 0,02—0,05 %. Для дальнейшего уменьшения количества кислорода оказалось необходимым в конце выдержки температуру реторты поднять до 900—950 °С и выдержать губку при этой температуре 2—3 ч; такая губка содержит не более 0,005 % О. Содержание серы в губке не превышает 0,002 % и фосфора 0,001 %.

В настоящее время эта технология внедрена на одном из металлургических заводов, которым и производится поставка губки по ВТУ ЦНИИЧМ.

В табл. 34 приведены анализы железа Армко и карбонильного железа — исходного и рафинированного.

Из порошка рафинированного карбонильного железа методами порошковой металлургии изготавливали прутки и ленты. С этой целью порошок прессовали гидростатическим способом при $P = 1060 \text{ кг/см}^2$ в заготовки цилиндрической формы массой 0,5—1 кг, которые затем спекали в атмосфере водорода (точка росы —35 °С) при 1400 °С в течение 10 ч в печах с молибденовыми нагревателями. Спеченные заготовки подвергали ковке на прутки диаметром 16 мм, из которых вытачивали образцы для проведения механических испытаний.

Исследования показали резкую зависимость свойств образцов от содержания углерода (табл. 35).

Губку высокой чистоты с успехом используют при изготовлении прецизионных сплавов с получением весьма высоких магнитных характеристик.

Например, относительная магнитная проницаемость супермаллоя (ЭП-265) для образцов, выплавленных на железе Армко, составила $16 \cdot 10^4$, а для выплавленных на ра-

Таблица 34

Содержание примесей в железе Армко и в карбонильном железе, % (по массе)

Материал	C	O	H	S	P	N
Железо Армко	0,02	0,1	—	0,02	0,01	—
Порошок карбонильного железа	0,710	0,6	—	0,006	0,004	0,7
Губка, рафинированная из карбонильного железа	0,001	0,005	0,004	0,004	0,001	0,003

Продолжение табл. 34

Материал	Cr	Ni	Mn	Si	Cu
Железо Армко	—	—	—	0,1	0,15
Порошок карбонильного железа	Следы				
Губка, рафинированная из карбонильного порошка	»				

финированной губке $29,2 \cdot 10^4$. Коэрцитивная сила (H_c) другого сплава уменьшилась с 1,6 до 0,72 а/м.

Другое направление в использовании карбонильного железа — получение порошковых сталей и специальных сплавов для нужд новой техники.

Таблица 35

Зависимость механических свойств материалов от содержания углерода

Материал	Содержание углерода, %	Механические свойства			Удельное электросопротивление, ом·мм ² /м
		σ_b , кг/мм ²	δ , %	φ , %	
Технически чистое железо (типа Армко)	0,02	32,0	—	—	0,0971
Карбонильное рафинированное железо	0,002	25,6	47,7	90,0	0,0743
То же	0,04	24,9	36,8	54,5	0,0805

Одним из наиболее перспективных методов производства порошков нержавеющей сталей является разработанный ЦНИИЧМ метод совместного восстановления смеси металлических порошков и окислов гидридом кальция [166, 167]. Этот метод почти не ограничен составом сплавов. Получаемые порошки однородны по составу и структуре, обладают хорошей прессуемостью и прокатываемостью, что выгодно отличает их от порошков, получаемых распылением или разломом. Сущность его заключается в том, что смесь окислов металлов и гидрида кальция (CaH_2) нагревают до 1150—1175 °С. Так как убыль свободной энергии у окиси кальция (CaO) больше, чем у всех других окислов металлов (в том числе таких, как Al_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 и т. п.), кальций отнимает кислород от всех входящих в состав шихты окислов. При этом получается не механическая смесь порошков восстановленных металлов, а порошковый сплав, в котором каждая частица имеет заданный (по шихте) состав. Это подтверждается в первую очередь рентгеновским анализом, а в отдельных случаях (например, для порошка аустенитной нержавеющей хромоникелевой стали) — магнитными измерениями. Активность диффузионных процессов при гидриднокальциевом восстановлении объясняется дефектностью кристаллической структуры свежевосстановленных частиц, а также отсутствием окисных пленок на их поверхности [166].

Для экономии дорогого восстановителя — гидрида кальция и во избежание слишком большого теплового эффекта реакции, часть компонентов шихты вводят в виде металлических порошков. Так, во всех случаях получения сталей (нержавеющих, конструкционных) железо вводят в виде металлического порошка, полученного ранее тем или иным известным способом. Естественно, что при этом свойства получаемых порошковых сталей в значительной мере определяются составом и свойствами железных порошков. В табл. 36 приводятся составы шихт для получения некоторых порошков нержавеющей сталей (на 1 кг порошка).

Очевидно, что при получении нержавеющей сталей во избежание межкристаллитной коррозии следует применять железный порошок с очень низким содержанием углерода или же в технологический процесс производства вводить операцию обезуглероживания.

Выше было показано, что при соответствующей низко-температурной обработке карбонильного порошка содержание в нем углерода может быть снижено до тысячной доли процента. В данном случае оказалось целесообразным проводить обезуглероживающий отжиг порошка карбонильного железа в смеси с окисью хрома в токе водорода при высоких температурах (700—800 °С), не опасаясь спекания. Одновременно уменьшилось содержание примесей углерода и серы в окиси хрома.

Технические железные порошки (по ГОСТ 9849—61) плохо поддаются обезуглероживанию и, кроме того, содержат большие количества других примесей: SiO₂, серы, фосфора. В связи с этим при получении порошков сталей, к которым предъявляют большие требования по коррозионной стойкости и по механическим свойствам, оказывается целесообразным применение порошков карбонильного железа.

Как известно, карбонильное железо отличается высокой дисперсностью. Это имеет тем большее значение, что в процессе производства порошков сталей гидридно-кальциевым восстановлением наблюдается агломерация частиц, как это видно из табл. 37.

Для обозначения железной основы марки порошка стали к ее наименованию добавляется в конце буква К — карбонильный, В — восстановленный или Р — распыленный, например: 1Х17Н2-В или 1Х18Н15-К.

Брикеты, спрессованные из порошка нержавеющей стали 1Х18Н15-К, имеют при высокой пористости относительно высокую прочность, особенно по сравнению с механической смесью порошков карбонильного железа,

Таблица 36

Составы шихт для получения порошков нержавеющей сталей, %

Исходные материалы	Ферритный класс Х28	Аустенитный класс			Мартенсито-Ферритный класс 1Х17Н2
		6Х18Н9	1Х18Н9Г	1Х18Н15	
Порошок железный	0,700	0,720	0,715	0,670	0,810
Окись хрома	0,438	0,263	0,263	0,263	0,250
Захись никеля	—	0,130	0,130	0,130	0,026
Двуокись титана	—	—	0,008	—	—
Гидрат кальция	0,600	0,600	0,600	0,600	0,600

Таблица 37

Сравнение размеров частиц порошков различных типов

Тип порошкового железа и марка стали	Плотность, г/см ³ · 10 ⁶	Содержание фракций, %, размером, мм					
		>0,315	0,315—0,2	0,2—0,16	0,16—0,10	0,1—0,063	<0,063
Железо карбонильное	1,72	—	—	1,1	11,1	8,2	89,6
Сталь Х18Н15 на его основе	1,09	4,9	22,7	15,8	24,6	18,8	13,2
Железо сулинское ПЖ-3	2,15	0,15	0,25	3,9	20,6	29,1	44,0
Сталь Х18Н15 на его основе	1,63	6,3	35,2	23,8	18,2	13,4	3,1

электролитического никеля и восстановленного хрома. Так, брикеты, полученные из порошка стали Х18Н15-К, при удельных давлениях 1; 3; 5 Т/см² имели соответственно относительную плотность 43,8; 61,0 и 70,7 % и предел прочности на сжатие 3; 11 и 22,6 кг/мм². Кроме того, этот порошок обладает хорошей сыпучестью (текучестью) — порядка 5 г/сек через воронку диаметром 5 мм, что позволяет использовать его на автоматическом прессовании и на прокате.

Механические свойства спеченных нержавеющей сталей тем выше, чем меньше степень их пористости и ниже температура спекания. В табл. 38 приведены результаты испытаний спеченных пористых, а также кованных и термообработанных образцов металлокерамических сталей Х18Н15-К и 1Х17Н2-К.

Для сопоставления приведены результаты испытаний сталей, полученных плавлением (по данным ЦНИИЧМ и ГОСТ 5949—61).

Из табл. 38 следует, что предел прочности металлокерамических сталей в деформированном и термообработанном состоянии на 10 % выше предела прочности литой стали (той же марки и при той же обработке); выше также и пластические характеристики. Последнее объясняется более низким содержанием углерода в порошковой стали. С повышением содержания углерода в порошке прочность стали возрастает, а пластичность падает. В табл. 39

приведены свойства мегаллокерамической стали X18H15-K в кованом (при 1100 °С) и закаленном (в воде) состоянии при разном содержании углерода.

Металлографическое исследование металлокерамических нержавеющей сталей показывает, что они по своей структуре не отличаются от сталей соответствующего класса.

Сталь X28-K имеет в отожженном состоянии ферритную структуру, стали 0X18H9-K и X18H15-K имеют мелкозернистую структуру аустенита. Мартенсито-ферритная сталь 1X17H2-K после закалки в воде имеет двухфазную структуру: аустенит + феррит.

Таблица 38

Механические свойства образцов металлокерамических сталей марок X18H15-K и 1X17H2-K

Марка стали, приготовление и характеристики образцов	Относительная плотность, %	σ_b , кг/мм ²	σ_s , кг/мм ²	δ , %	ψ , %	a_k , кг·м/см ²
X18H15-K:						
гидростатическое прессование при 3 Т/см ² ; спекание при 1400°С 10 ч в водороде	80,1	36,5	—	19,3	10,7	—
то же, при 5 Т/см ²	91,6	43,4	—	30,6	17,5	—
после спекания образец прокован в интервале температур 1200—800°С, закален с 1100°С 1 ч в воде (нормализован)	—	58,3	27,7	62,6	74,5	36,7
плавленный, кованый образец нормализован с 1100°С 1 ч	—	50,8	17,6	59,7	66,6	32,0
1X17H2-K:						
образец спрессован, спечен, прокован и закален с 1000°С 30 мин в воде, отпущен до 680°С 1 ч	—	88,6	75,9	13,6	56,1	5,3
плавленный, кованый образец, термообработка та же	—	80,0	60,0	14,0	50,0	6,0

Таблица 39

Механические свойства металлокерамической стали X18H15-K в зависимости от содержания углерода

Содержание углерода, %	σ_b , кг/мм ²	δ , %	ψ , %	a_k , кг·м/см ²
0,04	49,0	58,0	78,0	—
0,10	58,3	62,0	74,5	36,7
0,14	62,5	60,0	60,0	21,3

Следует отметить, что структура деформированных металлокерамических сталей, полученных на основе карбонильного железа, более мелкозернистая и однородная, чем у литых сталей.

Во всех металлокерамических сталях наблюдаются неметаллические включения того же характера, что и в обычных литых сталях. Однако количество включений в сталях, изготовленных на основе карбонильного железа, несколько больше. В сталях, изготовленных на основе восстановленного порошка (марки ПЖ-1), количество включений в несколько раз больше, а сами включения крупнее.

Коррозионная стойкость деформированных металлокерамических сталей не ниже, чем литых сталей тех же марок. Например, для стали X18H15-K скорость коррозии составляет 0,1—0,15 г/(м²·ч).

Основное назначение порошков нержавеющей сталей — изготовление металлофильтров в виде лент (листов) методом прокатки порошков. Возможность сварки и пайки, высокая механическая прочность позволяют (в отличие от фильтровальных тканей и керамики) осуществлять надежное их крепление в фильтрующих рамках, каркасах и других конструкциях. Например, лента из стали X18H15-K толщиной 0,15 мм с пористостью 42% имеет фильтрующую способность 1000 см³/(см²·сек) при прочности 3,5—4,5 кг/мм².

В зависимости от крупности фракции применяемого порошка чистота фильтрации может быть от 5 до 25 мкм. Для обеспечения фильтрации такого типа химической промышленности потребуются значительные количества порошков нержавеющей сталей, а следовательно, и порошков карбонильного железа.

Четко организованный аналитический контроль является непременным условием нормального функционирования производства порошкового карбонильного железа. Каждая из стадий производства характеризуется определенными методами аналитического контроля исходных и конечных продуктов.

К специфическим методам аналитического контроля производства порошкового карбонильного железа, относятся анализы: пентакарбонила железа, порошков карбонильного железа на соответствующих стадиях производства, окиси углерода на стадии получения порошков и водорода на последней стадии производства. Здесь проводятся также анализы воздушной среды рабочих помещений на содержание токсичных продуктов — окиси углерода и пенткарбонила железа. Кокс, железосодержащее сырье, техническую окись углерода, щелочь и другие вспомогательные продукты анализируют согласно общепринятым методам.

1 Аналитический контроль при получении окиси углерода

На стадии получения окиси углерода в качестве основного исходного сырья анализируют кокс и кислород.

Кокс марки КЛ-2 (по ГОСТ 3340—49) как исходное сырье для получения технической окиси углерода анализируют на зольность согласно методик по ГОСТ 5889—51.

Газообразный технический кислород анализируют на содержание чистого кислорода (по объему), согласно методике, описанной в ГОСТ 5583—58. Метод основан на поглощении кислорода медноаммиачным раствором. В ка-

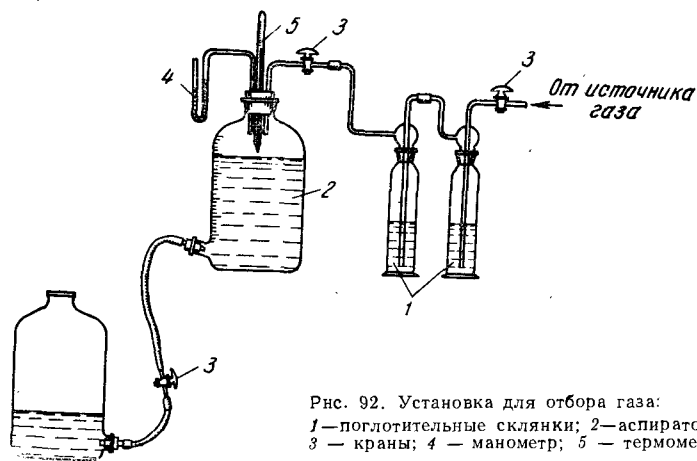


Рис. 92. Установка для отбора газа:
1 — поглотительные склянки; 2 — аспиратор;
3 — краны; 4 — манометр; 5 — термометр

честве конечного продукта на этой стадии производства анализируют сырую окись углерода. Получаемая в генераторном процессе техническая окись углерода обычно содержит примеси кислорода, углекислоты и сероводорода. Содержание в газе примесей кислорода и углекислоты определяют в газоанализаторе типа ГХ-1, в нем же определяют содержание основного продукта — окиси углерода.

Метод основан на избирательном поглощении каждого из компонентов газовой смеси соответствующими реагентами с последующим измерением объема остаточного газа. Содержание каждого из компонентов рассчитывают по уменьшению объема взятой пробы газа [168—169].

Содержание сероводорода при малом количестве его в окиси углерода определяют обычно титрованием в виде сульфида кадмия [169]. Метод основан на том, что при взаимодействии сероводорода с ионами Cd^{++} образуется сульфид кадмия, который определяют йодометрически.

Для отбора пробы газа собирают в установку, изображенную на рис. 92.

2 Аналитический контроль при синтезе пентакарбонила железа

На стадии синтеза пентакарбонила железа в качестве исходного сырья анализируют губчатое железо (или железный штейн) и очищенную окись углерода.

Губчатое железо как основное железосодержащее сырье анализируют на содержание общего железа, металлического железа и примеси серы. Содержание общего железа определяют перманганатометрическим методом [170]. Для этой цели губчатое железо растворяют в крепкой соляной кислоте, в результате чего образуется хлорное железо, которое затем восстанавливают до хлористого при помощи раствора хлористого олова.

Введенное в избытке хлористое олово переводят в хлорное окислением раствором хлорной ртути. Образовавшееся двухвалентное железо титруют раствором марганцевокислого калия.

Чтобы предотвратить окисление ионов хлора марганцевокислым калием, к раствору хлористого железа приливают раствор серноокислого марганца в смеси серной и фосфорной кислот.

Для определения содержания общего железа можно также применять бихроматный метод согласно ГОСТ 5424—50.

Определение содержания металлического железа основано на взаимодействии его с ионами металла, имеющего более высокий электродный потенциал. С этой целью навеску губчатого железа обрабатывают [170] нейтральным раствором серноокислой меди. Металлическое железо при этом переходит в раствор в двухвалентной форме, а медь выделяется в элементарном состоянии эквивалентно перешедшему в раствор железу. Количество металлического железа устанавливают путем определения двухвалентного железа в растворе перманганатным методом. Окислы железа при этой обработке остаются без изменения.

Определение содержания серы основано на выделении сульфидной серы в виде сероводорода, который поглощается раствором уксуснокислого кадмия. Для выполнения анализа необходимо собрать установку, показанную на рис. 93.

Очищенную окись углерода анализируют по методике, описанной в предыдущем разделе.

В качестве конечного продукта на этой стадии производства анализируют пентакарбонил железа, в котором определяют содержание железа и наличие влаги.

Для установления количества железа навеску пентакарбонила разлагают раствором брома в четыреххлори-

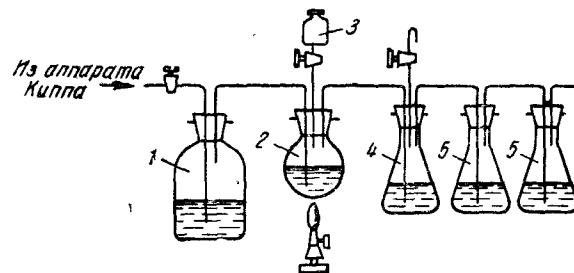
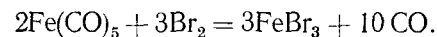


Рис. 93. Установка для определения содержания серы в губчатом железе:

1 — промывная склянка; 2 — колба для растворения; 3 — капельная воронка; 4 — колба с дистиллированной водой для поглощения; 5 — колбы с уксуснокислым кадмием для поглощения

стом углероде с выделением бромистого железа по реакции:



Количество железа определяют затем перманганатометрическим или бихроматным методом.

Определение содержания влаги в пентакарбониле железа основано на взаимодействии ее с гидридом кальция, которое сопровождается выделением водорода. При этом по количеству выделившегося водорода судят о наличии воды в пентакарбониле железа. Для производства анализа пользуются прибором, изображенным на рис. 94.

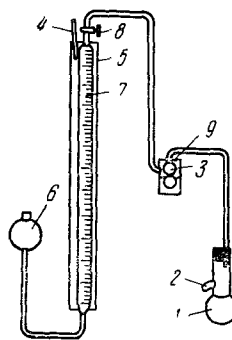


Рис. 94. Прибор для определения содержания влаги в пентакарбониле железа:

1 — реакционная колба; 2 — отвод для гидрида кальция; 3 — счетчик пузырьков, наполненный серной кислотой; 4 — термометр; 5 — стеклянная муфта для бюретки, наполненная водой; 6 — уравнивательная склянка; 7 — газовая бюретка; 8 — трехходовой кран; 9 — отверстие для залива кислоты

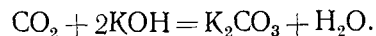
3 Аналитический контроль при получении порошков карбонильного железа

На стадии получения порошков карбонильного железа в качестве исходного сырья анализируют пентакарбонил железа по методикам, описанным в предыдущем разделе.

В качестве конечных продуктов на этой стадии производства анализируют первичные порошки карбонильного железа и окись углерода, получаемые при разложении пентакарбонила. В первичных порошках карбонильного железа, прошедших механическую обработку, устанавливают содержание примесей углерода, азота и кислорода. Определяют также гранулометрический состав порошка.

Углерод в порошках карбонильного железа содержится в виде карбида (Fe_3C) и частично в свободном состоянии. Общее содержание углерода обычно определяют абсорбционно-газообъемным методом [170], основанным на сжигании пробы порошка в токе кислорода при температуре $1100\text{--}1250^\circ\text{C}$ в электрической трубчатой печи. При этом весь углерод независимо от состояния в присутствии плавня окисляется до углекислоты. В качестве плавня применяют чистый металлический свинец, предварительно переплавленный в виде мелких гранул. Образовавшийся углекислый газ в смеси с избытком кислорода, пройдя через холодильник, где газ охлаждается до комнатной температуры, поступает в специальную газовую бюретку (эвдиометр), в которой измеряют объем полученной газовой смеси ($\text{CO}_2 + \text{O}_2$).

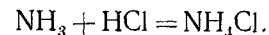
Перепуская затем смесь при помощи уравнильной склянки в специальный (абсорбционный) сосуд, содержащий концентрированный раствор едкого кали (натра), производят поглощение углекислого газа по реакции



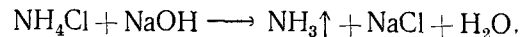
Затем переводят остаток газа (кислорода) при помощи уравнильной склянки из поглотительного сосуда обратно в бюретку и вновь измеряют объем оставшегося непоглощенного кислорода. Разность между первым и вторым отсчетами соответствует количеству поглощенной углекислоты. Благодаря специальной гранулировке шкалы эвдиометра объем поглощенного углекислого газа соответствует непосредственно содержанию углерода в ана-

лизируемой пробе порошка при соответствующем учете величины навески пробы. Установка, при помощи которой определяют содержание общего углерода в порошках карбонильного железа, подробно описана в работе [170].

Содержание азота в порошковом карбонильном железе определяют по методу Кьельдаля [171—172]. Для анализа навеску порошка разлагают соляной кислотой в установке, показанной на рис. 95; при этом весь азот превращается в аммиак, который образует аммонийную соль:



Полученный кислый раствор обрабатывают избытком раствора щелочи:



Выделяющийся при этом аммиак отгоняют в приемник, содержащий титрованную кислоту (рис. 96). Количество образовавшегося аммиака определяют объемным методом [173].

Содержание кислорода в порошковом карбонильном железе определяют водородным методом на установке, изображенной на рис. 97. По этому методу анализируемую

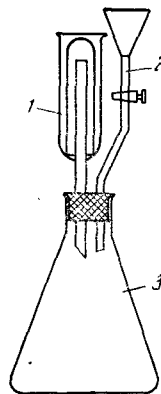


Рис. 95. Прибор для разложения пентакарбонила железа:

1 — гидравлический затвор; 2 — воронка; 3 — коническая колба

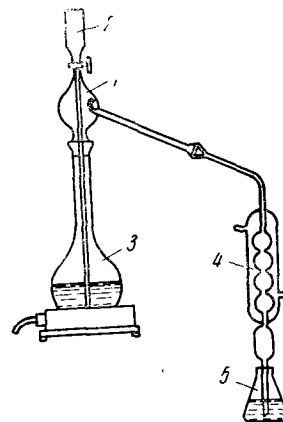


Рис. 96. Прибор для отгонки аммиака:

1 — ловушка; 2 — воронка; 3 — колба Кьельдаля; 4 — холодильник Либиха; 5 — коническая колба

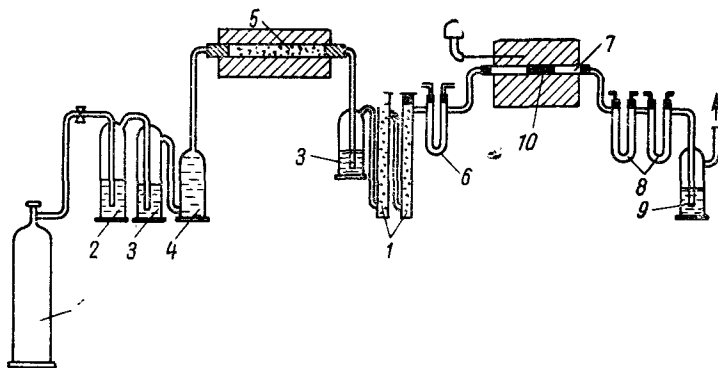


Рис. 97. Установка для определения содержания кислорода:

1 — баллон со сжатым водородом; 2 — склянка, наполненная 30%-ным раствором едкого кали; 3 — склянки, наполненные серной кислотой; 4 — колонка с хлористым кальцием; 5 — фарфоровая или кварцевая трубка, заполненная медной стружкой, для очистки водорода от кислорода; 6 — трубки с фосфорным ангидридом или ангидроном; 7 — кварцевая трубка, закрыта с обоих концов резиновыми пробками со стеклянными трубками для входа и выхода водорода; 8 — поглотительные трубки; 9 — склянка с серной кислотой; 10 — фарфоровая лодочка неглазурованная

пробу порошка нагревают в токе очищенного и тщательно осушенного водорода при температуре 1100—1200 °С. Содержание кислорода в порошке устанавливают по количеству образовавшейся воды, которую улавливают фосфорным ангидридом или ангидроном. При этом наличие в порошках небольших количеств углерода не влияет на точность анализа.

Количество кислорода в порошке определяют по формуле

$$O_2 = \frac{(a-b) \cdot 100 \cdot 16}{c \cdot 18} \%,$$

где a — привес поглотительных трубок при проведении определения, г;

b — привес в поглотительных трубках при холостом опыте, г;

c — навеска образца, г.

Определение гранулометрического состава порошков карбонильного железа основано на статистическом подсчете числа частиц каждого размера, на основании которого устанавливается относительное содержание частиц данного размера в порошке. Поскольку электромагнитные

параметры порошкового карбонильного железа в значительной мере зависят от размеров и формы частиц порошка, для объективной оценки его качества при определении гранулометрического состава число сферических частиц и число конгломератов подсчитывают отдельно. При этом размер конгломератов приравнивают к диаметру равновеликого шара. Гранулометрический состав порошка устанавливают при помощи микроскопа с увеличением не менее 1000. Для расчета берут не менее 25 точек полей зрения. При этом общее количество частиц по всем полям должно быть не менее 1000.

Гранулометрический состав порошка карбонильного железа может быть представлен в виде таблицы или изображен графически, причем в обоих случаях сферические частицы и конгломераты учитываются отдельно. В настоящее время при использовании описанного метода обычно применяют фотосъемку полей с частицами порошка и последующий расчет ведут по фотографиям.

Оксид углерода, образующаяся при термическом разложении пентакарбонила, содержит небольшие количества аммиака, углекислоты и кислорода, а также следы пентакарбонила железа.

Содержание аммиака в окиси углерода определяют поглощением его титрованным раствором серной кислоты при пропускании замеренного объема газа (рис. 98).

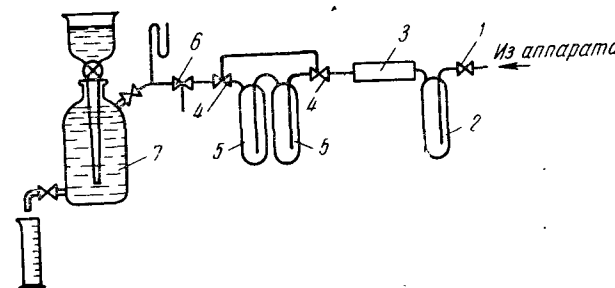


Рис. 98. Установка для определения содержания аммиака:

1 — дозирующий вентиль; 2 — склянка Тнценко или дренкель; 3 — ловушка; 4 — трехходовые краны; 5 — барботеры для поглощения аммиака; 6 — трехходовой кран для забора газа в аппарат ГХ-1 из газометра; 7 — газометр

Содержание аммиака в газе рассчитывают по формуле

$$\text{NH}_3 = \frac{a}{V_0} \%,$$

где $a = 20 \cdot K \cdot 0,00224 \cdot 100$ (K — поправка титра 0,1-н. серной кислоты);

V_0 — объем газа, приведенный к нормальным условиям, л.

Содержания углекислоты и кислорода в окиси углерода, собранной в газометре после поглощения аммиака, определяют общепринятым методом на аппарате ГХ-1.

Чтобы установить наличие следов пентакарбонила железа в окиси углерода, пары $\text{Fe}(\text{CO})_5$ разлагают раствором брома, затем фотоколориметрируют железо в виде комплекса с сульфосалициловой кислотой. Для выполнения определения собирают установку, изображенную на рис. 99.

Содержание пентакарбонила железа в газе определяют по формуле

$$\text{Fe}(\text{CO})_5 = \frac{a}{V_0} \text{ мг/л},$$

где V_0 — объем пробы газа, приведенного к нормальным условиям, л;

a — содержание пентакарбонила железа, определенное по калибровочной кривой, мг.

4 Аналитический контроль при термической обработке порошков карбонильного железа

На стадии термической обработки порошков в качестве сырья анализируют газообразный очищенный водород, в качестве конечного продукта — порошок карбонильного железа, прошедший термообработку.

Определение содержания кислорода в очищенном водороде основано на реакции окисления бесцветного раствора однохлористой меди до двухвалентной, образующей в аммиачном растворе комплекс синего цвета. Сравнивая окраску испытуемого образца и контрольной пробы, где известно содержание двухвалентной меди, рассчитывают содержание кислорода в образце. Для определения используют прибор, изображенный на рис. 100.

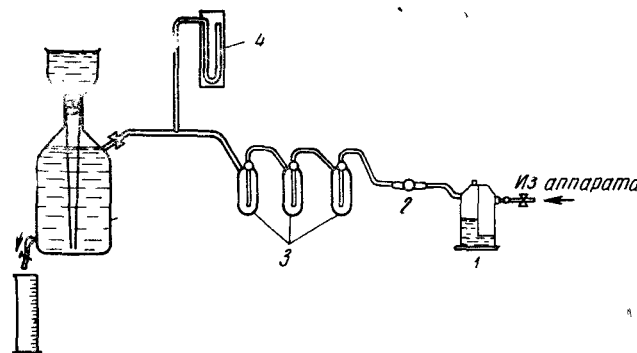


Рис. 99. Установка для поглощения пентакарбонила железа:

1 — склянка Тищенко, заполненная 30—50 мл 25%-ного раствора серной кислоты, для поглощения аммиака; 2 — стеклянный переход с ватой для фильтрации от частиц железа; 3 — склянка Петри; 4 — манометр; 5 — газометр

Содержание кислорода в водороде вычисляют по формуле

$$\text{O}_2 = \frac{(a - a_1) \cdot 100}{V_0} \%,$$

где $(a - a_1)$ — количество кислорода в газе, определенное как разность между количеством кислорода после анализа пробы и холостым опытом, г;

V_0 — объем газа, взятый для анализа, приведенный к нормальным условиям, л.

Термообработанные порошки карбонильного железа анализируют на содержание в них примесей углерода и азота, а порошки особой чистоты, кроме того, — на содержание микропримесей элементов: марганца, меди, никеля, хрома, кобальта, алюминия, свинца, магния и кремния.

Для определения малых количеств углерода применяется объемный баритовый метод, основанный, как и метод, описанный в предыдущем разделе, на сжигании пробы порошка в токе кислорода. Образующаяся при этом углекислота поглощается раствором гидрата окиси бария. Избыток гидрата окиси бария определяют титрованием янтарной кислотой в присутствии фенолфталеина. Содержание углерода рассчитывают по количеству раствора гидроокиси бария, израсходованного на реакцию с угле-

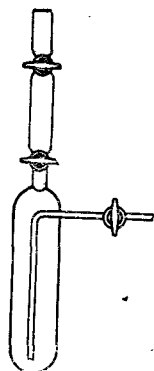


Рис. 100. Прибор для определения кислорода в очищенном водороде

кислотой. Этот метод является одним из наиболее точных, и применяют его при определении углерода от 0,01—0,002 %.

В качестве плавня используют металлический гранулированный свинец, который очищают многократной переплавкой его в виде мелких гранул. Полученные гранулы переплавляют до тех пор, пока содержание углерода в них будет не более 0,001—0,002 %.

Плавнем может служить также электролитическая медь (по ГОСТ 1124—41 или ТУ 704—49) Московского электролитического завода, которую перед употреблением превращают в стружку и затем промывают последовательно горячей разбавленной азотной кислотой, водой и спиртом.

Приготовленные таким образом свинец и медь сохраняют в закрытой банке и берут только щипцами. Количество плавня, необходимое для сжигания пробы порошка, составляет 2 г.

Для выполнения анализа необходима установка, изображенная на рис. 101.

Содержание углерода в порошке рассчитывают по формуле

$$C = \frac{T_c (a - bc) \cdot 100}{m} \%,$$

где T_c — титр 0,01-н. раствора гидроокиси бария, выраженный в граммах углерода;

a — количество 0,01-н. гидроокиси бария в поглотителе, мл;

b — количество 0,01-н. раствора янтарной кислоты, затраченное на титрование избытка раствора гидроокиси бария, мл;

c — соотношение между нормальностью гидрата окиси бария и янтарной кислотой;

m — навеска порошка, г.

Кислород, подаваемый в систему, подвергается очистке от углекислоты и следов влаги, проходя последовательно две склянки с 30 %-ным раствором едкого кали, U-образную трубу, содержащую натронную известь и

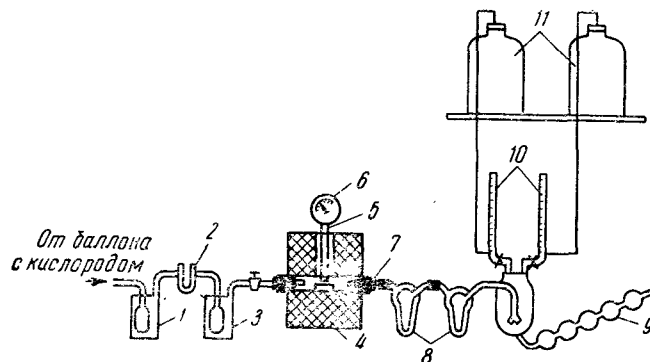
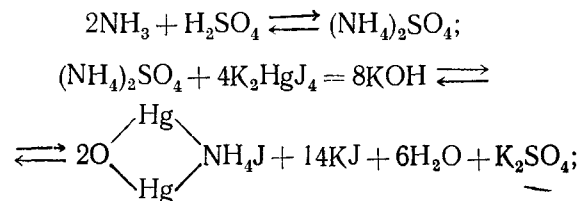


Рис. 101. Установка для определения содержания углерода баритовым методом:

1 — склянка, содержащая 30 %-ный раствор едкого кали; 2 — U-образная трубка с натронной известью и хлористым кальцием; 3 — склянка с серной кислотой; 4 — трубчатая печь; 5 — термопара платино-платинородиевая; 6 — гальванометр; 7 — трубка фарфоровая неглазурованная; 8 — поглотитель для сернистого газа; 9 — прибор для поглощения углекислоты; 10 — бюретки для гидрата окиси бария и янтарной кислоты; 11 — склянки для гидрата окиси бария и янтарной кислоты

хлористый кальций, и склянку с концентрированной серной кислотой. Титр раствора гидрата окиси бария на углерод устанавливают по стандартному образцу стали, содержащему 0,015 % C.

Определение малых количеств азота в порошках основано на разложении их соляной кислотой с последующей отгонкой аммиака из щелочной среды и дальнейшим фотокolorиметрированием отогнанного аммиака с реактивом Несслера. Образующийся при этом йодистый меркураммоний в малых количествах образует коллоидный раствор желтого цвета по реакции



Для анализа используют приборы, показанные на рис. 96 и 97.

Содержание азота в порошке вычисляют по формуле

$$N = \frac{a \cdot 14,007 \cdot 100}{b \cdot 17,02} \%,$$

где a — количество аммиака, найденное по калибровочной кривой, мг;

b — навеска порошка, г.

Содержание в порошках железа особой чистоты микропримесей марганца, меди, никеля, хрома, кобальта, алюминия, свинца, магния и кремния определяют общепринятыми методами химико-спектрального анализа.

5 Аналитический контроль воздушной среды рабочих помещений в производстве карбонильного железа

Воздушная среда рабочих помещений в данном производстве может быть загрязнена примесями основных токсичных продуктов: окиси углерода и пентакарбонила железа, которые выделяются через неплотности аппаратуры и в аварийных случаях.

Содержание окиси углерода в воздухе определяют по методу, основанному на окислении окиси углерода йодно-ватным ангидридом с последующим поглощением образующейся уголекислоты раствором барита и обратным титрованием его соляной кислотой.

Содержание паров пентакарбонила железа в воздухе устанавливают по методике, в основу которой положена способность пентакарбонила окисляться с образованием трехвалентного железа 1%-ным раствором брома в 50 %-ном этиловом спирте. Последующее определение трехвалентного железа производят колориметрически с роданидом калия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Федорченко И. М., Андриевский Р. А. Основы порошковой металлургии. Изд-во АН УССР, 1963.
2. Джонс В. Д. Производство металлических порошков. Изд-во «Мир», 1964.
3. Пфан В. Дж. Зонная плавка. Металлургиздат, 1960.
4. Белозерский Н. А. Карбонилы металлов. Металлургиздат, 1958.
5. Кочешков К. А. и др. Докл. АН СССР, 1940, т. XXVI, № 1, с. 53—56.
6. Mond L. a. o. J. Chem. Soc., 1890, № 57, p. 749.
7. Berthelot M. J. Soc. Chem. Ind., 1892, № 11, p. 909.
8. Mond L., Quinke F. J. Chem. Soc., 1891, № 59, p. 604.
9. Mond L., Langer C. Chem. News, 1891, № 64, p. 294.
10. Rosse H. a. o. Proc. Chem. Soc., 1891, № 7, p. 126.
11. Guntz M. J. Soc. Chem. Ind., 1892, № 11, p. 909.
12. Simmerbach O. Stahl u. Eisen, 1913, № 33, S. 2027.
13. Mittasch A. Angew. Chem., 1928, № 41, S. 827.
14. Сыркин В. Г. Порошковая металлургия, 1964, № 3, с. 75—84.
15. Кипнис А. Я. и др. Тр. проектного и научн.-исслед. ин-та Гипроникель, вып. 32, Л., 1967, с. 49; 67.
16. Фрайман Р. С. и др. Химическая промышленность, 1961, № 7, с. 50—54.
17. Фрайман Р. С. и др. Химическое машиностроение, 1963, № 6, с. 20—22.
18. Фриденберг А. Э. и др. Порошковая металлургия, 1963, № 1, с. 33—41.
19. Толмасский И. С. и др. Радиотехника, 1962, № 7, с. 66—69.
20. Толмасский И. С. и др. Электросвязь, 1963, № 10, с. 59—60.
21. Толмасский И. С., Сыркин В. Г. Бюлл. техн.-экон. информации, 1963, № 11, с. 89, 90.
22. Толмасский И. С., Сыркин В. Г. Тр. VII Всесоюз. научн.-техн. конференции по порошковой металлургии. Ереван, 1964, с. 91—94, Сыркин В. Г. там же, с. 138—142.
23. Сыркин В. Г., Толмасский И. С. Порошковая металлургия, 1965, № 7, с. 13—18.

24. Сыркин В. Г. Новые карбонильные материалы. Изд-во «Знание», 1965.
25. Сыркин В. Г. и др. Порошковая металлургия, 1966, № 7, с. 38—44.
26. Сыркин В. Г. и др. Химическая промышленность, 1966, № 11, с. 44—45.
27. Сыркин В. Г. и др. Бюлл. техн.-экон. информации, 1966, № 12, с. 23, 24.
28. Сыркин В. Г. Наука и жизнь, 1964, № 10, с. 28—31.
29. Reihlen H. u. a. Ann. Chem., 1929, № 472, S. 268; 1930, № 482, S. 161; 1928, № 465, S. 72.
30. Schubert M. J. Amer. Chem. Soc., 1933, № 55, p. 4563.
31. Mond L. u. a. Z. anorg. Chem., 1910, № 68, S. 207.
32. Duncan A., Murray J. J. Chem. Phys., 1934, № 2, p. 636.
33. Sheline R., Pitzer K. J. Amer. Chem. Soc., 1950, № 72, p. 1107.
34. Ормоит Б. Ф. Структуры неорганических веществ. Гос-техтеориздат, 1950.
35. Graffunder W., Heymann E. Z. phys. Chem., 1932, № 15, S. 37.
36. Ewens R., Lister M. Trans. Farad. Soc., 1939, № 35, p. 681.
37. Anderson J. Nature, 1932, № 130, p. 1002.
38. Berkman S., Zocher H. Z. phys. Chem., 1926, № 124, S. 318.
39. Trout W. J. Chem. Educat., 1937, № 14, p. 10; 1938, № 15, p. 2.
40. Абель Е. В. Успехи химии, 1965, т. XXXIV, № 6, с. 1134.
41. Sheline A. J. Amer. Chem. Soc., 1962, № 83, p. 2495.
42. Sheline A., Runde J. J. Chem. Phys., 1957, № 27, p. 323.
43. Moles E. Ann. Soc. Especial Fis. Quim., 1925, № 23, p. 524.
44. Dewar J., Jones H. Process Roy. Soc., 1905, № 76, p. 558.
45. Trout M., Badstübner W. Z. Electrochem., 1929, № 35, S. 799.
46. Euber G. Z. phys. Chem., 1929, № 44, p. 1.
47. Kelley K. Bul. U. S. Bur. Min., 1935, p. 383.
48. Mittasch A. Angew. Chem., 1928, № 41, S. 827.
49. Urmann. München—Berlin, 1955, v. 6, p. 408.
50. Цейсс Г. Химия металлоорганических соединений. Изд-во «Мир», 1964.
51. Сыркин В. Г. Химическая промышленность, 1967, № 5, с. 30.
52. Сыркин В. Г., Полушкина Н. Е. Порошковая металлургия, 1967, № 4, с. 1.
53. Стасиневич Д. С. и др. Тр. научн.-исслед. ин-та. Госхимиздат, 1958, с. 23—27.
54. Sawood W., Rhytlaw-Glay R. Trans. Farad. Soc., 1936, № 32, p. 1059.
55. Nieber W., Leutert F. Z. anorg. Chem., 1932, № 204, S. 145.
56. Основы металлургии. т. 1, ч. 2, Металлургиздат, 1961, с. 208.

57. Лавров Н. В. и др. Термодинамика реакций газификации и синтеза из газов. Изд-во АН СССР, 1960.
58. Волков В. Л. Химическая промышленность, 1946, № 1-2, с. 32.
59. Schlecht L. u. a. Stahl u. Eisen, 1932, № 52, S. 845.
60. Кипиис А. Я. и др. Научн.-техн. конф. ЛТИ им. Ленсовета. Тезисы докл., М.—Л., изд-во «Химия», 1966.
61. Киперман С. Л. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. Изд-во «Наука», 1964.
62. Темкин М. И. Кинетика и катализ, 1962, т. 2, № 4, с. 509.
63. Lewis R. a. o. J. Metals, 1958, June, p. 419.
64. Петрова А. А. и др. Ж. физ. хим. 1962, т. 36, № 3, с. 613.
65. Петрова А. А. и др. Изв. АН СССР, ОФН, 1959, т. 23, № 6, с. 687.
66. Beischer D. Z. F. Elektrochem., 1939, № 4, S. 310.
67. Волков В. Л., Сыркин В. Г. Химическая промышленность, 1965, № 5, с. 32—37.
68. Есин О. А., Гельд П. В. Физическая химия пирометаллургических процессов, ч. I. Металлургиздат, 1950.
69. Штейнберг С. С. Термическая обработка стали. Металлургиздат, 1945.
70. Уманский Я. С., Ковальский А. Б. Карбиды твердых сплавов. Металлургиздат, 1947.
71. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Металлургиздат, 1962.
72. Просвирин В. И. В сб. «Азот в стали», под ред. В. И. Просвирина. Машгиз, 1950.
73. Бесков С. Д. Техно-химические расчеты. Госхимиздат, 1950.
74. Лавров Н. В. Термодинамика превращения продуктов коксования и пиролиза каменных углей. Изд-во АН СССР, 1958.
75. Карапетьянц С. X. Химическая термодинамика. Госхимиздат, 1953.
76. Rossini F. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. N. Y., 1952.
77. Rossini F. Selected Values of Thermodynamic Properties of Hydrocarbons. N. Y., 1954.
78. King F., Lippinkott E. J. Amer. Chem. Soc., 1956, № 78, p. 4192.
79. Kelley K. Bul. U. S. Bur. Min., 1937, p. 407.
80. Эпштейн Д. А. Химия и технология связанного азота. ОНТИ, 1935.
81. Паичиков Г. М. Уч. зап. МГУ, 1955, вып. 174, с. 58.
82. Паиченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ. Изд. МГУ, 1961, с. 165.
83. Carlton H., Oxley J. A. I. Chem. Eng. Journ., 1965, v. 11, № 1, p. 79.
84. Richards A. Soft Magnetic Materials for Telecommunication Reglament Press. L., 1953.
85. Pfeil L. Iron a. Steel Inst. Spec. Rep., 1947, № 38, p. 47.
86. Крылов В. Д. Изв. АН СССР, ОФН, 1962, № 3, с. 362.
87. Бозорт Р. Ферромагнетизм. ИЛ, 1956.

88. Абрамович Г. Н. Прикладная газовая динамика. Гостехтеориздат, 1953.
89. Кутателадзе С. С., Стырикович М. А. Гидравлика газожидкостных систем. Госэнергоиздат, 1958.
90. Витман Л. А. и др. Распыление жидкости форсунками. Госэнергоиздат, 1962.
91. Miessé C. Industr. a. Eng. Chem., 1955, v. 47, № 9, p. 1690.
92. Rayleigh A. Proc. Lond. Math. Soc., 1878, p. 10.
93. Tomotika S. Proc. Roy. Soc., 1935, № 870, p. 322.
94. Troesch H. Chem. Ing. Techn., 1954, v. 26, № 6, p. 311.
95. Волынский М. С. Докл. АН СССР, 1948, № 62, с. 3; 1949, № 62, с. 2.
96. Новиков Н. И. Ж. exper. и техн. физ., 1948, № 62, с. 3.
97. Tyler E. Phil. Mag., 1933, № 16, p. 504.
98. Вырубов Д. Н. Рабочие процессы двигателей внутреннего сгорания и их агрегатов. Изд. МВТУ, 1946.
99. Байтрон М. Вопросы ракетной техники, 1955, № 5, с. 103.
100. Frössling N. Gerlands Beitrage zur Geofisik, 1938, № 52, S. 170.
101. Шулейкин В. В. Физика моря. Изд-во АН СССР, 1941.
102. Франк-Каменецкий Д. А. Тр. МАИ, № 7, 1946, с. 3.
103. Касаткин Л. Г. Основные процессы и аппараты. Госхимиздат, 1955.
104. Эккерт Э. Р., Дрейк Р. М. Теория тепло- и массообмена. Л., Госэнергоиздат, 1961.
105. Kehrger K., Leidheser A., J. Phis Chem., 1954, № 58, p. 550.
106. Синярев Г. Б. и др. Жидкостные ракетные двигатели. Оборонгиз, 1955.
107. Смителс К. Газы и металлы. Metallurgizdat, 1940 (см. дополнение к этой книге С. Ф. Юрвева).
108. Шенк К. Физико-химия металлургических процессов, ч. I. Харьков—Киев, ДНТБУ, 1935.
109. Галактионова Н. А. Водород в металлах. Metallurgizdat, 1959.
110. Schlecht L. u. a. Z. Elektrochem., 1931, № 8/9, S. 485.
111. Carbonyleisenpulver VEB «Leuna-Werke» Walter Ulbricht Merseburg, 1964.
112. Carbonyleisenpulver. Badische-Anilin und Soda-Fabrik A. G. Oppau, 1964.
113. Могилевский В. Г. Электромагнитные порошковые муфты и тормоза. Изд-во «Энергия», 1964.
114. Kick F. u. a. Das Geseta der proportionalen Widerstände und seine Anwendung. Leipzig, 1885.
115. Rose H. Symposium on Grinding. Trans. Inst. Chem. Eners, 1957, № 130, p. 98—103.
116. Аллен Е. Высокоэффективный воздушный классификатор. РЖ «Химия» 1956, № 16, с. 329.
117. Мацуяма и др. Исследование вращающегося пылеуловителя. РЖ «Химия», 1956, № 13, с. 483.
118. Spiralwindsichter «Mikroplex». Alpine, 1965.
119. Лященко П. С. Гравитационные методы обогащения. Гостоптехиздат, 1940.
120. Brandes A. J. Amer. Med. Assoc., 1934, № 102, p. 1204.
121. Trout W. J. Chem. Education, 1937, № 12, p. 77.
122. Правила и нормы техники безопасности и промышленной санитарии для строительства и эксплуатации производства карбонильного железа. Госхимиздат, 1963.
123. Бозорт Р. Ферромагнетизм. Госэнергоиздат, 1954.
124. Поливанов К. М. Ферромагнетики. Госэнергоиздат, 1957.
125. Rayleigh. Philosophical Magasine, 1892, № 34, p. 482.
126. Телеснин Р. В. Изв. АН СССР, ОФН, 1952, № 4, с. 465.
127. Вонсовский С. В. Современное учение о магнетизме. Гостехтеориздат, 1952.
128. Becker R., Döring W. Ferromagnetismus Springer, 1959.
129. Кондорский Е. И. Докл. АН СССР, 1941, № 30, с. 598.
130. Физические основы электротехники, под ред. К. М. Поливанова. Госэнергоиздат, 1950.
131. Рабкин Л. И. Высокочастотные ферромагнетики. Физматгиз, 1960.
132. Кондорский Е. И. Изв. АН СССР, ОФН, 1952, № 16, с. 398, 481.
133. Катков Н. Г., Поливанов К. М. Изв. АН СССР, ОФН, 1954, № 18, с. 418.
134. Фрадкин Б. М. Тр. МЭИ, 1953, № 14, с. 95.
135. Максвелл Д. Я. Трактат об электричестве и магнетизме. Гостехтеориздат, 1954.
136. Ollendorff F. Arch. Elektrotechn., 1931, № 25, p. 436.
137. Lichtenekker K. Phys. Z. S., 1926, № 27, S. 118.
138. Jordan H. Electr. Nachr. Techn., 1924, № 1, S. 17.
139. Поливанов К. М. и др. Изв. АН СССР, ОФН, 1959, № 3, с. 314, Рабкин Л. И. там же, с. 318.
140. Телеснин Р. В. Изв. АН СССР, ОФН, 1952, № 4, с. 465.
141. Elwood W., Legg V. J. Appl. Phys., 1937, № 8, p. 351.
142. Preisach F. Z. Phys., 1939, № 94, S. 277.
143. Spoeck I. Physica, 1939, № 8, p. 711.
144. Толмасский И. С. Изв. вузов. Электромеханика, 1961, № 6, с. 3.
145. Kersten M. Grundlagen Uner Theorie der ferromagnetischen Histerese und der Koerzetivkraft. Leipzig, 1944.
146. Tailor A., Richards A. Soft Magnetic Materials for Telecommunications Reglament Press. L., 1953, p. 233, 432.
147. Stewart K. Proc. Inst. Elektr., 1939, № 97, p. 121.
148. Меськин В. С. Ферромагнитные сплавы. ОНТИ, 1937.
149. Акулов Н. С. Ферромагнетизм. Изд-во АН СССР, 1939.
150. Волков В. Л. и др. Тезисы доклада на Всесоюзном совещании по физике ферромагнетизма и антиферромагнетизма. ЛП, 1961.
151. Kersten M. Z. techn. Phys., 1931, № 12, S. 665.
152. Вонсовский С. В., Шур Я. С. Ферромагнетизм. Гостехтеориздат, 1948.
153. Кифер И. И., Пантюшин В. С. Магнитные измерения. Госэнергоиздат, 1956.
154. Соловьев И. Н. Измерения в проводной связи. Связьиздат, 1955.

155. Пухальский А. У. Измерения в дальней связи. Связь-издат, 1953.
156. Чернышева Н. Г. Тр. ВНИИМ. Л., 1960, № 43, с. 18.
157. Толмасский И. С. Тр. конференции по магнитоизмерительной аппаратуре. Л., 1965, с. 21.
158. Грохольский А. Л. Тр. институтов Комитета стандартов. Стандартгиз, 1962, № 64, с. 13.
159. Толмасский И. С. Высокочастотные магнитные материалы. Изд-во «Энергия», 1968.
160. Толмасский И. С., Фриденберг А. Э. Пластические массы, 1962, № 1, с. 24; № 11, с. 25.
161. Толмасский И. С. Вопросы электронной техники, 1964, № 3, с. 22.
162. Арутюнов М. Г., Патруиов В. Г. Феррография — магнитная скоростная печать. Изд-во «Энергия», 1964.
163. Еремин Н. И. Магнитная порошковая дефектоскопия. Машгиз, 1947.
164. Соколов В. И. В сб. «Прецизионные сплавы». Тр. ЦНИИЧМ, вып. 23. Metallurgizdat, 1960, с. 33.
165. Борок Б. А. и др. Тезисы докл. на VI научн.-техн. конференции по порошковой металлургии. Изд-во НТО Машпром, 1962.
166. Тепленко В. Г. и др. В сб. «Порошковая металлургия». Тр. ЦНИИЧМ, вып. 43. Metallurgizdat, с. 169. Щеголева Р. П. и др. Там же, с. 81. Борок Б. А. и др. Там же, с. 69.
167. Борок Б. А. Тезисы докл. на семинаре по порошковой металлургии. Metallurgizdat, 1959, с. 9.
168. Алексеевский Е. В. и др. Количественный анализ. Госхимиздат, 1953.
169. Блаженова А. Н. и др. Анализ газов в химической промышленности. Госхимиздат, 1954.
170. Дымов А. М. Технический анализ руд и металлов. Metallurgizdat, 1949.
171. Генерозов Б. А. Заводская лаборатория, 1947, № 13, с. 314.
172. Генерозов Б. А. Заводская лаборатория, 1955, № 21, с. 302.
173. Савинский Н. И. Горный журнал, 1889, № 1, с. 488.