

prof.

PRACE Instytutu Maszyn Matematycznych PAN



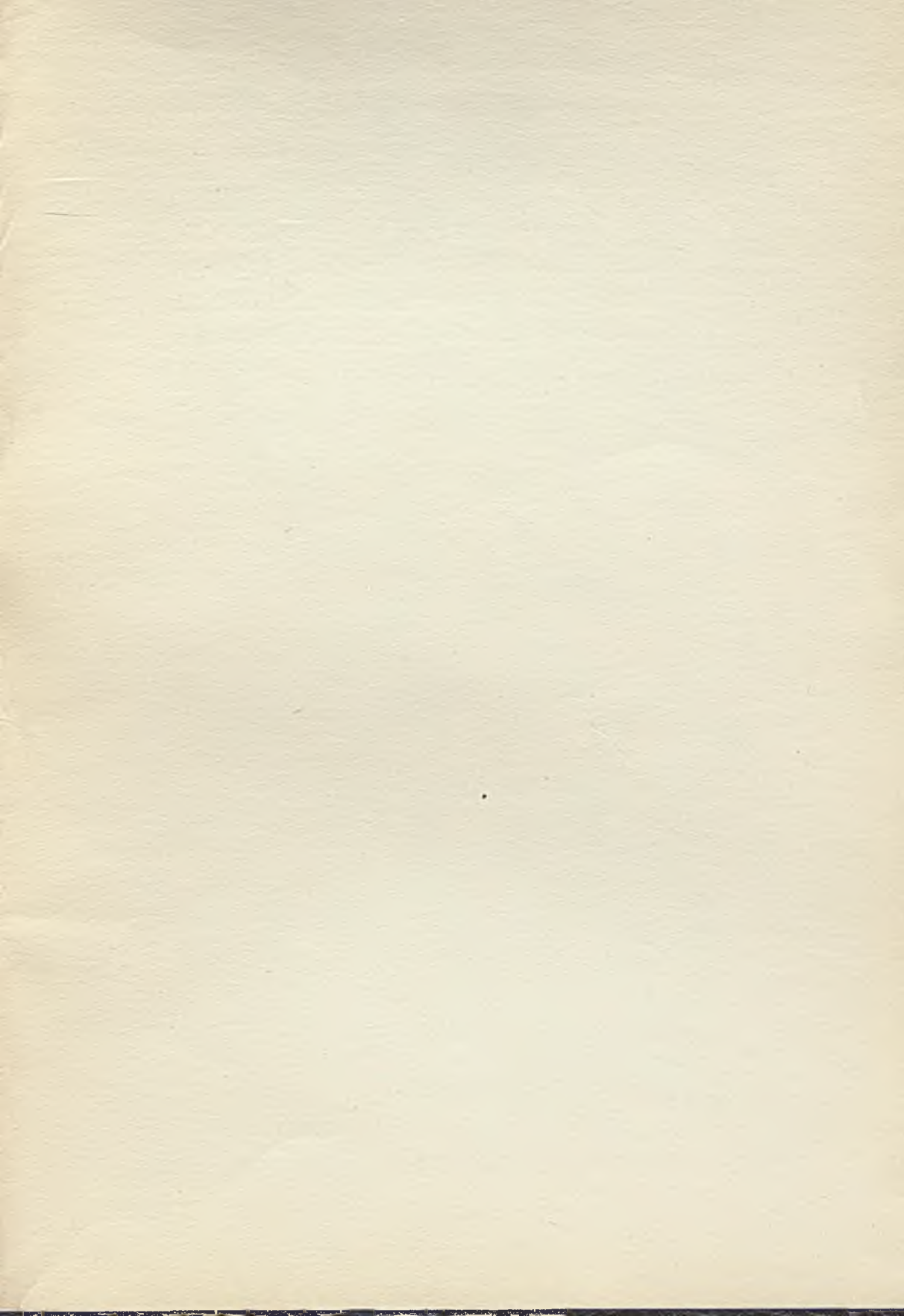
P.2225 | 64 | 65

Tom III

Praca B 8 (21)

**OTRZYMYWANIE METODĄ ELEKTROCHEMICZNĄ
WODOROTLENKU MAGNEZU DO SYNTEZY FERYTÓW
Mn-Mg i Mn-Mg-Zn O PROSTOKĄTNEJ PĘTLI
HISTEREZY**

Władysław CIASTOŃ, Stefan MAKOLĄGWA



P R A C E

Instytutu Maszyn Matematycznych
P o l s k i e j A k a d e m i i N a u k



Tom III

Praca B 8/21/

OTRZYMYWANIE METODĄ ELEKTROCHEMICZNĄ WODOROTLENKU
MAGNEZU DO SYNTEZY FERYTÓW Mn-Mg I Mn-Mg-Zn
O PROSTOKĄTNEJ PĘTLI HISTEREZY

Władysław CIASOŃ, Stefan MAKOLĄGWA

Warszawa 1964

Copyright © 1964 - by Instytut Maszyn Matematycznych, Warszawa
Wszelkie prawa zastrzeżone

K o m i t e t R e d a k c y j n y

Leon LUKASZEWICZ /redaktor/, Antoni MAZURKIEWICZ,
Tomasz PIETRZYKOWSKI /z-ca redaktora/, Dorota PRAWDZIC,
Zdzisław WRZESZCZ.

Redaktor działowy: Andrzej KOJEMSKI.

Sekretarz redakcji: Romana NITKOWSKA.

Adres redakcji: Warszawa, ul. Koszykowa 79, tel. 28-37-29.

OTRZYMYWANIE METODĄ ELEKTROCHEMICZNĄ WODOROTLENKU
MAGNEZU DO SYNTEZY FERRYTÓW Mn-Mg I Mn-Mg-Zn
O PROSTOKĄTNEJ PĘTLI HISTEREZY

Władysław CIASTOŃ, Stefan MAKOLĄGWA

Pracę złożono 13.05.1964 r.

W pracy opisano sposób elektrochemicznego otrzymywania $Mg(OH)_2$ oparty o proces anodowego utleniania metalicznego magnezu w elektrolitach wodnych NaCl i NH_4Cl oraz podano właściwości fizykochemiczne uzyskanego produktu. Porównano właściwości magnetyczne ferrytów Mn-Mg i Mn-Mg-Zn o prostokątnej pętli histerezy syntetyzowanych przy użyciu w ten sposób otrzymanego $Mg(OH)_2$ z ferrytami otrzymanymi przy zastosowaniu dotychczas stosowanego MgO .

SPIS TREŚCI

I. WSTĘP	4
II. PRZEGLĄD LITERATURY DOTYCZĄCEJ ANODOWEGO UTLENIANIA Mg	5
III. WARUNKI PRZEPROWADZONYCH PRÓB	7
1. Aparatura, surowce wyjściowe /elektrody/ elektrolity	7
2. Podstawowe parametry procesu	9
3. Analiza fizykochemiczna elektrolitu i produktu	10
IV. WYNIKI PRZEPROWADZONYCH PRÓB	11
V. WYNIKI ZASTOSOWANIA OTRZYMANEGO $Mg(OH)_2$ DO SYNTEZY FERRYTÓW Mn-Mg, Mn-Mg-Zn	25
VI. WNIOSKI	27
Literatura	28

I. W S T Ę P

Najszerwsze zastosowanie praktyczne ze wszystkich ferrytów posiadających prostokątną pętlę histerezy znajdują ferryty: manganowo-magnezowe /Mn-Mg/ i manganowo-magnezowo-cynkowe /Mn-Mg-Zn/. Wymienione ferryty mają zastosowanie głównie w maszynach cyfrowych /rdzenie pamięciowe i rdzenie przełącznikowe/ oraz, coraz szerzej, w automatyce i urządzeniach teletechnicznych.

Szerokie zastosowanie izotropowych ferrytów Mn-Mg i Mn-Mg-Zn wynika z ich odpowiednich właściwości magnetycznych i stosunkowo prostej technologii wytwarzania. Z ferrytów tych wykonywane są przede wszystkim rdzenie pierścieniowe o średnicy zewnętrznej od 0,7÷2 mm, a ich zapotrzebowanie do dużych pamięci wyraża się w milionach sztuk. Ciężar natomiast tego rodzaju rdzeni, a więc i użytych surowców, ze względu na wymiary rdzenia jest bardzo mały, np.: ciężar 1000 sztuk rdzeni o średnicy zewnętrznej $d_z \approx 2$ mm i wysokości $h \approx 0,6$ mm wytwarzanych w IMM wynosi 6 g. W praktyce, z 1 kg przygotowanej masy ferrytowej można wyprasować 50 tys. sztuk takich rdzeni.

Stąd też w zagadnieniu surowców do wytwarzania omawianych ferrytów podstawowym problemem nie jest ich masowe otrzymywanie ale ich wysoka jakość. Stosowane surowce powinny charakteryzować się jak najwyższą czystością oraz powtarzalnymi właściwościami fizykochemicznymi.

Ponieważ tworzenie się ferrytu następuje w fazie stałej, wymagania w stosunku do surowców są duże, a ich właściwości fizykochemiczne wpływają w zasadniczy sposób na przebieg reakcji powstawania ferrytu.

Dotychczasowe technologie materiałów o prostokątnej pętli histerezy o symbolach R-1, R-2, R-3, R-4 zostały opracowane w oparciu o techniczne surowce krajowe [1], [2], [3].

Powtarzalność właściwości fizykochemicznych tych surowców jest mała, a ich czystość jest stosunkowo niska /zawartość zanieczyszczeń może wynosić 1 - 2%/. Mała ich "aktywność" chemiczna wymaga stosowania zbyt wysokich temperatur syntezy elementów ferrytowych.

Przeprowadzone w oparciu o stosowane surowce, szczególnie związki magnezu, prace nad poprawą właściwości magnetycznych istniejących materiałów nie dały zadowalających wyników [3].

Produkty termicznego rozkładu zasadowego węgla magnezu oraz szczawianu magnezu do syntezy ferrytów Mn-Mg nie znalazły praktycznego zastosowania [3], [4].

Dane w znanej literaturze, na temat elektrochemicznej metody otrzymywania surowców do syntezy ferrytów są bardzo skąpe i dotyczą surowców stosowanych do wytwarzania ferrytów magnetycznie miękkich, przede wszystkim ferrytów: Ni-Zn, Ni-Fe, Mn-Fe, Co-Fe, Zn-Fe, [5], [6], [7], [8], [9], [10].

Brak natomiast jakiegokolwiek literatury odnośnie wykorzystywania metody elektrochemicznej do otrzymywania związków magnezu oraz mieszanin hydratów Fe, Mn, Mg służących do syntezy ferrytów o prostokątnej pętli histerezy.

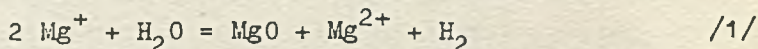
Z tych względów w poszukiwaniu czystych i "aktywnych" surowców o powtarzalnych właściwościach fizykochemicznych podjęto prace nad metodą elektrochemicznego wytwarzania surowców do syntezy ferrytów o prostokątnej pętli histerezy, a w pierwszym etapie nad otrzymywaniem związków magnezu metodą elektrochemiczną.

II. PRZEGLĄD LITERATURY DOTYCZĄCEJ ANODOWEGO UTLENIANIA Mg

W dostępnej literaturze brak danych odnośnie wykorzystywania anodowego procesu utleniania metalicznego magnezu do otrzymywania jego połączeń tlenowych. Istniejąca literatura dotyczy przede wszystkim problemów związanych z korozją magnezu w różnych środowiskach oraz z samym mechanizmem reakcji anodowego rozpuszczania [11], [12], [13], [14]. Wynika to z faktu, iż magnez, jako pierwiastek wybitnie nieszlachetny jest bardzo mało odporny na działanie wody, szczególnie morskiej, oraz na działanie różnych elektrolitów. Potencjał normalny Mg jest silnie elektroujemny i wynosi $-2,38$ V. Potencjał stacjonarny Mg stanowi także jeden z najbardziej ujemnych potencjałów z pośród potencjałów

metali technicznych, np. w 0,5 n roztworze NaCl osiąga wartość: $-1,45$ V [11]. Ogólnie biorąc, znacznie niższa odporność na korozję magnezu, aniżeli np. Al, tłumaczy się gorszą zdolnością do pasywacji i bardziej ujemnym potencjałem Mg. W roztworach soli obojętnych, a nawet w czystej wodzie destylowanej zawierającej pewną ilość CO_2 , Mg rozpuszcza się z wydzielaniem wodoru $/\text{H}_2/$. Zakwaszenie wody zwiększa w znacznym stopniu proces rozpuszczania Mg. Proces ten również bardzo przyspieszają jony chlorkowe. W miarę zwiększania się stężenia jonów chlorkowych w wodzie zwiększa się szybkość rozpuszczania magnezu.

R.L. PETTY et al. [12] badali proces anodowego rozpuszczania magnezu w różnych elektrolitach wodnych; J.H. GREENBLAT [13] badał natomiast anodowe rozpuszczanie Mg /99,92%/ tylko w roztworze wodnym 3% NaCl. R.L. PETTY et al. [12] interpretowali otrzymane wyniki przy założeniu, iż podczas anodowego rozpuszczania Mg powstają jednocześnie jony Mg^+ i Mg^{2+} . Wydzielanie się wodoru tłumaczyli reakcją jaka zachodziła między jonami Mg a wodą. Podobnie wyniki swej pracy tłumaczył GREENBLAT: Mg rozpuszcza się - przechodzi do elektrolitu - głównie jako jon jednowartościowy, który następnie reaguje z wodą. W wyniku tej reakcji powstaje nierozpuszczalny osad tlenku magnezu MgO i wydziela się wodór.



W wyniku reakcji /1/ powstaje także równoważna ilość Mg^{2+} w postaci rozpuszczalnej w elektrolicie.

Część jonów Mg^+ ulega reakcji dysproporcjonowania z wydzielaniem metalicznego magnezu



który według autora [13] wbudowuje się do sieci MgO .

GREENBLAT nie przeprowadził jednak rentgenowskiej analizy fazowej nierozpuszczalnego produktu i stąd wniosek końcowy, że jest to MgO , należy traktować jako przypuszczenie.

Jest faktem ogólnie znanym, że podczas anodowego rozpuszczania metali w wodnych elektrolitach obserwuje się zmniejszenie lub zwiększenie samorozpuszczania danego metalu podczas przepływu przez niego prądu anodowego. Zjawisko to określano odpowiednio jako dodatni lub ujemny efekt różnicowy. Według tych określeń, przypisywano anodowemu rozpuszczaniu Mg ujemny efekt różnicowy. Wynikało to stąd, iż niektórzy autorzy, np. [13], uważają, że podczas rozpuszczania powstają jony o niższej wartościowości, które następnie ulegają utlenieniu przez elektrolit z jednoczesnym wydzieleniem wodoru. Stąd właśnie powstają różnice między ilością praktycznie anodowo rozpuszczonego Mg a ilością wyliczoną z prawa FARADAYA przy przyjęciu, iż tworzą się tylko jony Mg^{2+} .

M.Ż. STRAUMANIS i B.K. BHATIA [14] stwierdzają, iż w przypadku Mg różnice te nie są wywołane powstawaniem jonu Mg^+ , lecz odrywaniem się metalicznych cząstek z anody. Wymiar tych cząstek wynosi ok. 6×10^{-5} mm. Stwierdzono to podczas badania procesu anodowego rozpuszczania magnezu /99,995% Mg / w 3% roztworze wodnym $NaCl$ przy gęstości anodowej prądu $d_A = 0,25 \div 0,3$ A/cm². Wykonana przez nich analiza rentgenowska i mikroskopowa produktu anodowego rozpuszczania wykazała, iż jest to wodorotlenek magnezu zawierający cząstki metalicznego Mg .

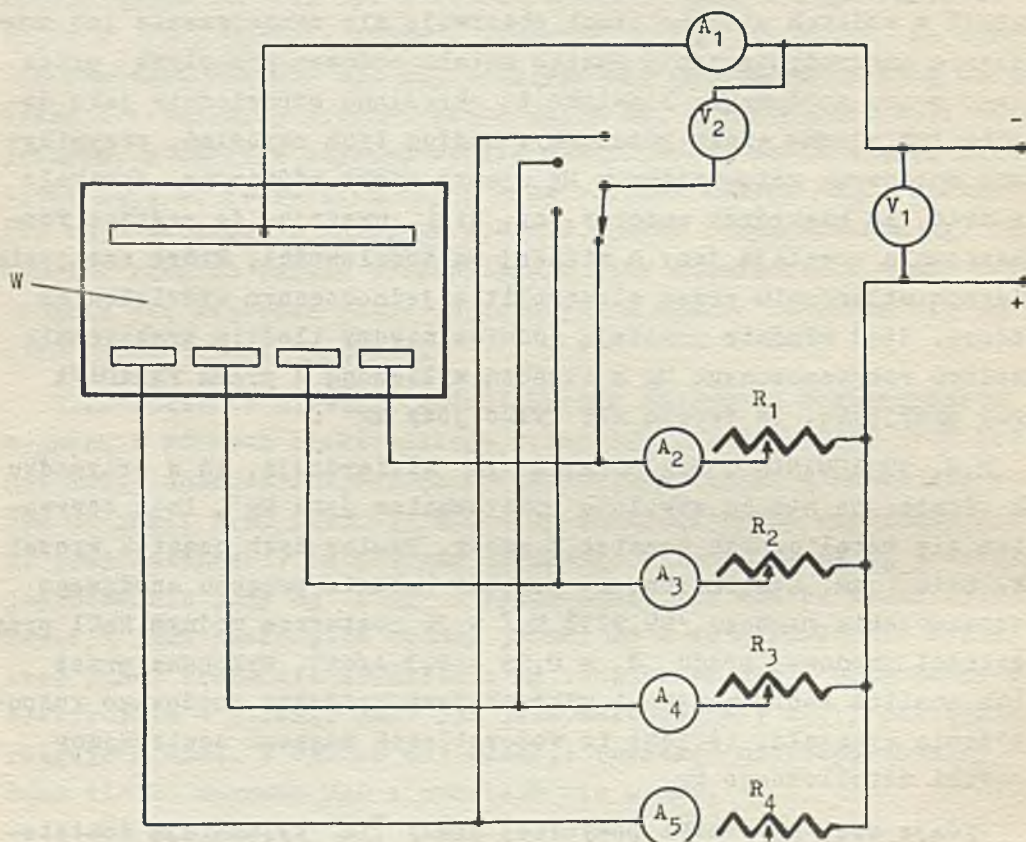
Wydaje się, że wyniki powyższej pracy [14] wyjaśniają dostatecznie omawiane wyżej zjawisko.

III. WARUNKI PRZEPROWADZONYCH PRÓB.

1. Aparatura, surowce wyjściowe /elektrody/, elektrolity.

W celu przeprowadzania prób otrzymywania na drodze elektrochemicznej związków magnezu w skali laboratoryjnej zestawiono aparaturę, w skład której wchodzi:

- elektrolizer winidurowy o pojemności ok. 40 l z perforowaną płytą denną służącą do mieszania elektrolitu,
- tablice rozdzielcze z miernikami prądu i napięcia oraz odpowiednie cporniki suwakowe,



Rys. 1. Schemat elektryczny aparatury do elektrochemicznego otrzymywania wodorotlenku magnezu.

- A_1 i A_2 amperomierze magneto-elekt. MEA-1 60 A
 A_3 amperomierz magneto-elekt. MEA-1 25 A
 A_4 amperomierz magneto-elekt. MEA-1 10 A
 A_5 amperomierz magneto-elekt. MEA-1 6 A
 R_1 opornica suwakowa 3,1 Ω ; 20,4 A
 R_2, R_3, R_4 - opornica suwakowa 7,7 Ω ; 12,4 A
 W - wanna winidurowa 310 x 450 x 310 mm
 V_1 i V_2 woltomierze MEA-1 zakres 0÷60 V

- prostownik selenowy typ BM-40/50,
- wymiennik ciepła służący do termostatu wania układu,
- sprężarka powietrza używanego do mieszanina elektrolitu lub butle ze sprężonym tlenem względnie azotem,
- rotometry do kontroli przepływu powietrza, azotu lub tlenu,
- pH-metr typ LBS-3A do pomiarów pH elektrolitu.

Schemat elektryczny układu przedstawiono na rys. 1. Aparaturę przystosowano do elektrochemicznego otrzymywania hydratów jednego lub kilku metali jednocześnie; posiada ona wspólną elektrodę ujemną - katodę. Surowcem wyjściowym /anody magnezowe/ były bloki metalicznego magnezu o zawartości 99,91% Mg /PN-55/H82161/, jako katodę stosowano blachę stalową nierdzewną /gat. OH18N9/. Elektrolitami były roztwory wodne NH_4Cl /0,1÷0,3 n/ i $NaCl$ /0,15÷0,3 n/. Kryterium doboru elektrolitu stanowiło dobre przewodnictwo elektryczne i łatwa usuwalność z produktu strącania. Z dwóch ww. rodzajów elektrolitów korzystniejsze są roztwory wodne NH_4Cl , ponieważ posiadają one wyższe przewodnictwo elektryczne niż odpowiednie roztwory $NaCl$. Ponadto NH_4Cl jest łatwo usuwalny z produktu strącania; w temp. 345° ulega już rozkładowi. Ujemną stroną wodnych roztworów NH_4Cl jest rozpuszczanie $Mg(OH)_2$, względnie tworzenie połączeń kompleksowych w przypadku np. jonów manganu.

Elektrolity przygotowano przy użyciu wody destylowanej i soli / $NaCl$, NH_4Cl / o czystości "cz".

2. Podstawowe parametry procesu

Wartość pH elektrolitu przygotowanego z $NaCl$ wynosiła na początku procesu 7, a po kilku minutach trwania procesu osiągała wartość $10,5^{+0,5}$. Wartość pH przy zastosowaniu NH_4Cl wynosiła odpowiednio: 6,5 i $9,8^{+0,3}$.

Stosowana wyjściowa anodowa gęstość prądu $/d_A/$ wynosiła $0,05A/cm^2$ lub $0,1 A/cm^2$. Katodowa gęstość prądu była z reguły o rząd mniejsza i wynosiła $0,008 \div 0,011 A/cm^2$.

Próby otrzymywania metodą elektrochemiczną związków magnezu przeprowadzono w trzech temperaturach 20°C, 35°C, i 50°C dla elektrolitu 0,15 n NaCl i 0,15 n NH₄Cl; dla innych stężeń elektrolitu tylko w temp. 35⁺¹°C. Temperatura 35°C została przyjęta jako optymalna ze względu na łatwość termostatowania procesu.

Procesy prowadzono w zasadzie w czasie 6÷10 godz.

Objętość elektrolitu wynosiła ok. 30 l.

Mieszanie elektrolitu przeprowadzono przeważnie tlenem z butli przy przepływie 13 l/h na litr elektrolitu.

3. Analiza fizyko-chemiczna elektrolitu i produktu.

W otrzymanym produkcie, po wielokrotnym przemyciu do zaniku reakcji na jon Cl', oznaczano zawartość magnezu; w elektrolicie natomiast zawartość Mg²⁺, Cl' i NH₃. Magnez oznaczano metodą wagową jako pirofosforan magnezowy /Mg₂P₂O₇/ . Zawartość jonu amonowego w elektrolicie oznaczono metodą RONCHESEA, a jonu Cl' metodą MOHRA.

Dla wysuszonych w 105°C produktów oznaczano: straty prażenia, ciężar nasypowy oraz gęstość.

Dla dwóch wybranych próbek Mg(OH)₂ otrzymanych przy zastosowaniu jako elektrolitu roztworu wodnego 0,15 n NaCl i 0,15 n NH₄Cl wykonano: śladową analizę chemiczną, rentgenowską analizę fazową, analizę termograwimetryczną oraz oznaczono ich powierzchnię właściwą.

Dyfraktogramy wykonano na dyfraktometrze jonizacyjnym URS-50I z automatyczną rejestracją natężenia refleksów przy zastosowaniu promieniowania CoK_α. Termogramy - na termowadze typu TBM, firmy Sadamel; powierzchnię właściwą*) - metodą BET /Brunauer-Emmet-Teller/ przy użyciu azotu w temperaturze - 195,8°C

*) Oznaczenie powierzchni właściwej wykonała mgr inż. R. Krzyszowska w Biurze Badawczym "Polfer" w Warszawie.

IV. WYNIKI PRZEPROWADZONYCH PRÓB

Jak podano w przeglądzie literatury, istniejące pozycje dotyczą przede wszystkim procesów korozyjnych. Brak natomiast danych o wykorzystaniu procesu anodowego utleniania metalicznego magnezu do otrzymywania jego połączeń chemicznych w celach utylitarnych.

Z uwagi na powyższe, zachodziła konieczność zbadania wpływu niektórych parametrów technologicznych na proces anodowego utleniania magnezu i produktów tego procesu.

Zbiornicze wyniki doświadczeń: warunki elektrochemicznego otrzymywania $Mg(OH)_2$, fizyko-chemiczne właściwości produktu, zawartość Mg^{2+} w elektrolicie, wydajności procesu - zawiera tablica 1. Celem wyjaśnienia wpływu temperatury na przebieg procesu, w pierwszym rzędzie przeprowadzono próby otrzymywania związków Mg w dwóch wybranych elektrolitach /NaCl, NH_4Cl / o stężeniu 0,15 n i dla tej samej gęstości prądu anodowego 0,1 A/cm² w trzech różnych temperaturach: 20°C, 35°C, 50°C.

Zawartość Mg w produkcie i wielkość strat prażenia produktu w zależności od temperatury procesu podano na rys. 2.

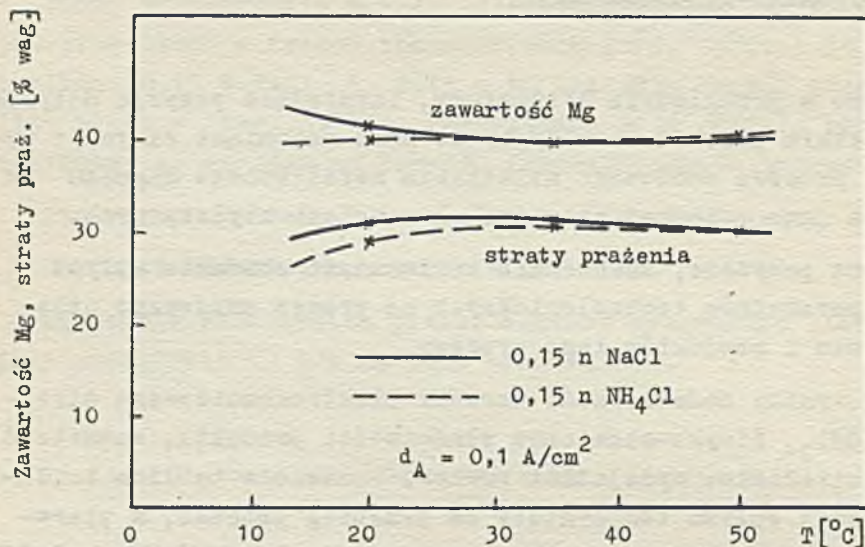
Następnie przeprowadzono próby anodowego utleniania magnezu, stosując różne stężenie elektrolitu / NH_4Cl /; a dla stężenia 0,15 n NH_4Cl badano wpływ czasu prowadzenia procesu.

Zawartość Mg w wysuszonym produkcie oraz wielkość strat prażenia w zależności od stężenia NH_4Cl w elektrolicie przedstawia rysunek 3.

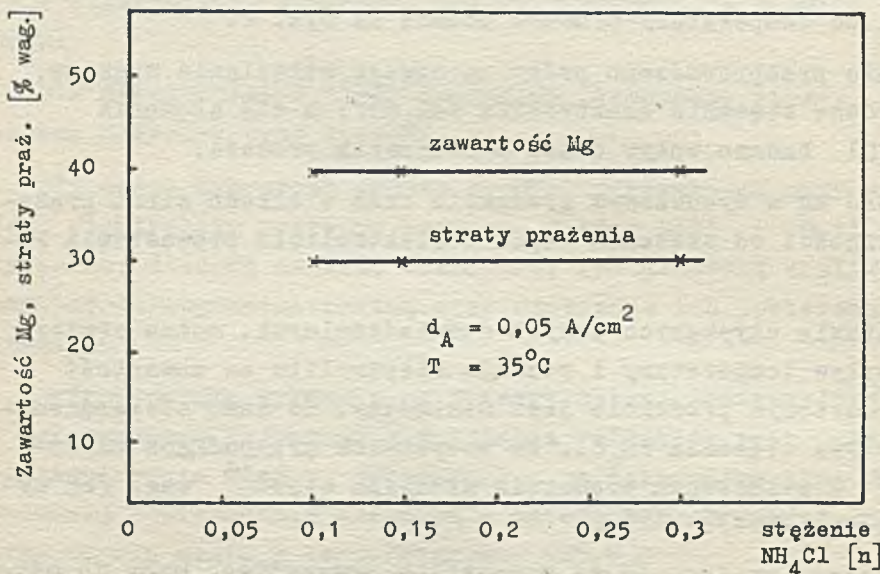
Na podstawie uzyskanych danych doświadczalnych, można stwierdzić, że wpływ temperatury i rodzaju elektrolitu na zawartość Mg^{2+} w wysuszonym produkcie jest minimalny. To samo stwierdzenie dotyczy wpływu stężenia NH_4Cl . We wszystkich przypadkach zawartość Mg^{2+} w wysuszonym produkcie wynosiła $41,5 \pm 1\%$ wag. /za wyjątkiem $Mg(OH)_2$ -12E/.

Z powyższego wynika, iż we wszystkich przypadkach mamy do czynienia z tym samym związkiem chemicznym - z wodorotlenkiem magnezu.

Teoretyczna zawartość Mg^{2+} w $Mg(OH)_2$ wynosi 41,7% wag.



Rys. 2. Zawartość Mg w wysuszonym produkcie oraz wielkość strat prażenia w zależności od temperatury prowadzenia procesu elektrochemicznego



Rys. 3. Zawartość Mg w wysuszonym produkcie oraz wielkość strat prażenia w zależności od stężenia NH₄Cl w elektrolicie.

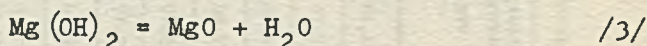
Zestawienie warunków otrzymania, własności fizykochemicznych produktu, zawartości Mg w elektrolicie oraz wydajności procesu

Tabela 1

Lp.	Symbol procesu i pro- duktu	Gęstość prądu d_A [A/cm^2]	Rodzaj elektrolitu	Temp. i czas przewod. procesu [h]	pH elektro- litu	Ilość otrzy- m. produktu [g]	Zawartość Mg w pro- duktach [% wag.]	Stężenie prezentu [% wag.]	Ciężary bez uwa- gu [g/cm^3]	Zawartość napływowa z usadom [g/cm^3]	Zawartość Mg w elektro- licie [g/l]	Wydajność procesu	
												η_p [%]	η_A [%]
1.	$Mg(OH)_2-1B$	0,1	0,15NH ₄ Cl	30÷40 8	10,0÷10,2	209,8	40,75	34,18	0,176	0,234	0,03	142,6	143,5
2.	$Mg(OH)_2-2B$	-"-	-"-	50 6	-"-	162,0	41,23	32,11	0,284	0,370	0,027	173,3	173,5
3.	$Mg(OH)_2-3B$	-"-	-"-	20 6,5	10,6÷10,7	143,9	42,33	32,02	0,227	0,308	0,033	146,0	148,0
4.	$Mg(OH)_2-4B$	-"-	-"-	35 6	10,6÷10,8	216,9	41,61	31,02	0,226	0,305	0,033	169,2	171,0
5.	$(OH)_2-5B$	-"-	0,15NH ₄ Cl	20 6	7,2÷9,9	81,1	41,02	29,08	0,265	0,342	1,247	64,5	137,0
6.	$Mg(OH)_2-6B$	-"-	-"-	35 6,5	7,2÷10,1	115,0	41,14	32,17	0,285	0,367	1,152	85,0	145,0
7.	$Mg(OH)_2-7B$	-"-	-"-	50 6,5	7,3÷9,7	106,0	41,86	32,60	0,320	0,440	1,221	79,7	145,4
8.	$Mg(OH)_2-8B$	-"-	0,3NH ₄ Cl	35 7	10,6÷11,0	154,8	41,74	31,72	0,252	0,332	0,045	145,2	148,0
9.	$Mg(OH)_2-9B$	-"-	0,3NH ₄ Cl	34 7	7,3÷10,0	27,9	40,44	32,50	0,307	0,437	1,135	15,3	75,2
10.	$Mg(OH)_2-10B$	0,05	0,15NH ₄ Cl	35 10	7,2÷9,9	218,6	41,86	31,07	0,368	0,480	1,098	106,2	144,5
11.	$Mg(OH)_2-11B$	-"-	0,15NH ₄ Cl	35 7	10,5	139,2	41,98	31,7	0,253	0,369	0,019	131,5	134,0
12.	$Mg(OH)_2-12B$	-"-	0,15NH ₄ Cl	35 24	7,2÷10,0	775,0	43,90	30,1	0,389	0,475	1,410	136,2	152,8
13.	$Mg(OH)_2-13B$	-"-	0,1NH ₄ Cl	35 10	8÷10	170,0	41,20	31,4	0,311	0,470	1,013	81,2	116,5
14.	$Mg(OH)_2-14B$	-"-	0,3NH ₄ Cl	35 10	8÷10	50,0	42,0	30,3	0,359	0,516	2,825	29,2	153,8

Celem potwierdzenia wysuniętego wyżej przypuszczenia produkty otrzymane w temperaturze 35°C - przy zastosowaniu obu rodzajów elektrolitu i wysuszone w temp. 105°C - poddano analizie termogravimetrycznej i rentgenowskiej analizie fazowej. Ponadto dla omawianych wyżej produktów wykonano: śladową analizę chemiczną, oznaczono powierzchnię właściwą i gęstość. Termogramy badanych produktów przedstawiono na rys. 4.

Przebiegi krzywych termogravimetrycznych badanych produktów są bardzo do siebie zbliżone. W obu przypadkach obserwuje się początek gwałtownego ubytku masy próbek w temperaturze ok. 350°C i zakończenie w temperaturze 500°C . Temperatura 350°C wg danych literatury odpowiada termicznemu rozkładowi wodorotlenku magnezu w myśl reakcji:



Teoretyczny ubytek masy związany z termicznym rozkładem $\text{Mg}(\text{OH})_2$ i wydzielaniem się cząsteczki wody wynosi 30,8% wag. Tej wartości odpowiada ubytek masy próbek badanych w temperaturze ok. 500°C . Powyżej 500°C obserwuje się już tylko nieznaczny ubytek masy badanych próbek.

Fazowa analiza rentgenowska badanych próbek wykazała obecność tylko jednej fazy. Na obu dyfraktogramach refleksy są jednakowe i są one charakterystycznymi refleksami wodorotlenku magnezu. Dyfraktogram produktu otrzymanego przy zastosowaniu jako elektrolitu 0,15 n roztworu wodnego NaCl przedstawia rys. 5, intensywność refleksów /I/, oraz odległość pomiędzy płaszczyznami sieciowymi /d/ podano w tablicy 2.

Dyfraktogram produktu uzyskanego elektrochemicznie przy zastosowaniu elektrolitu 0,15 n NH_4Cl przedstawia rys. 6, a intensywności refleksów i odległości płaszczyzn sieciowych podano w tablicy 3. W tablicy 2 i 3, obok danych doświadczalnych I i d, podano literaturowe /testowe/ wartości intensywności refleksów I i odległości płaszczyzn sieciowych d dla $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [15]. W obu przypadkach zgodność pomiędzy danymi literaturowymi a doświadczalnymi jest dobra.

Tablica 2.

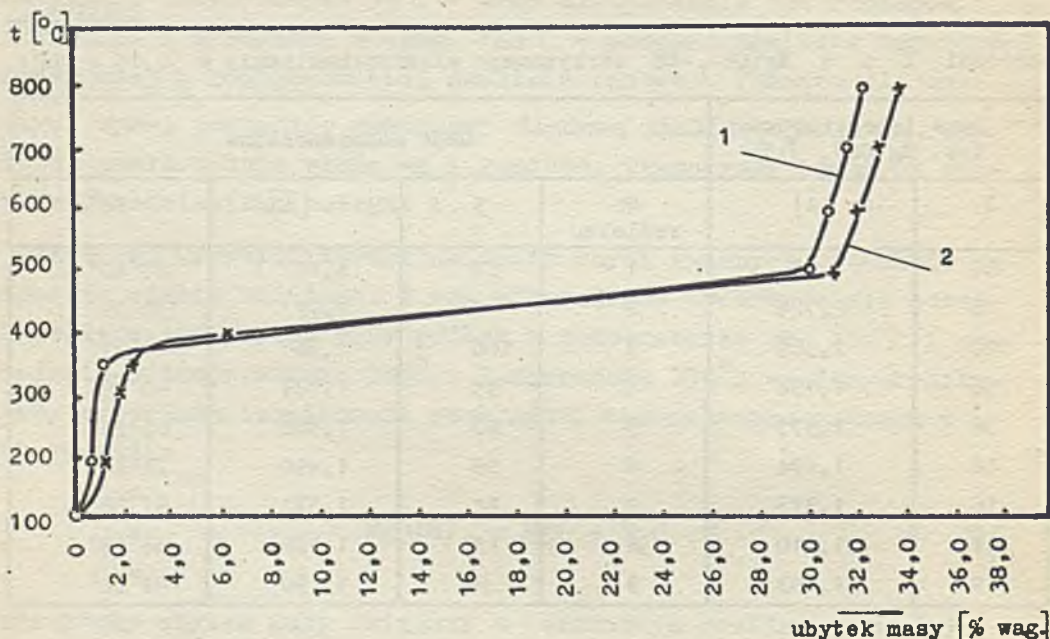
Wartości I i d $Mg(OH)_2$ -4E otrzymanego elektrochemicznie w 0,15 n NaCl.

Dane literaturowe dot. $Mg(OH)_2$ [15]		Dane doświadczalne			
I	d [Å]	Nr refleksu	I	d [Å]	$2\theta^\circ$
90	4,77	1	60	4,76	$21^\circ 40'$
6	2,725	2	6	2,72	$38^\circ 36'$
100	2,365	3	100	2,36	$44^\circ 27'$
56	1,794	4	45	1,789	$60^\circ 00'$
36	1,573	5	40	1,568	$69^\circ 32'$
18	1,494	6	18	1,490	$73^\circ 48'$
16	1,373	7	12	1,373	$81^\circ 20'$
11	1,310	8	13	1,308	$86^\circ 15'$
9	1,183	9	8	1,190	$97^\circ 30'$

Tablica 3.

Wartości I i d $Mg(OH)_2$ -10E otrzymanego elektrochemicznie w 0,15 n NH_4Cl

Dane literaturowe dot. $Mg(OH)_2$ [15]		Dane doświadczalne			
I	d [Å]	Nr refleksu	I	d [Å]	$2\theta^\circ$
90	4,77	1	60	4,76	$21^\circ 39'$
6	2,725	2	6	2,71	$38^\circ 30'$
100	2,365	3	100	2,36	$44^\circ 30'$
56	1,794	4	45	1,790	$59^\circ 57'$
36	1,573	5	40	1,569	$69^\circ 30'$
18	1,494	6	18	1,491	$73^\circ 45'$
16	1,373	7	12	1,373	$81^\circ 20'$
11	1,310	8	13	1,309	$86^\circ 12'$
9	1,183	9	8	1,189	$97^\circ 33'$



Rys. 4. Termogram $Mg(OH)_2$ otrzymanego elektrochemicznie

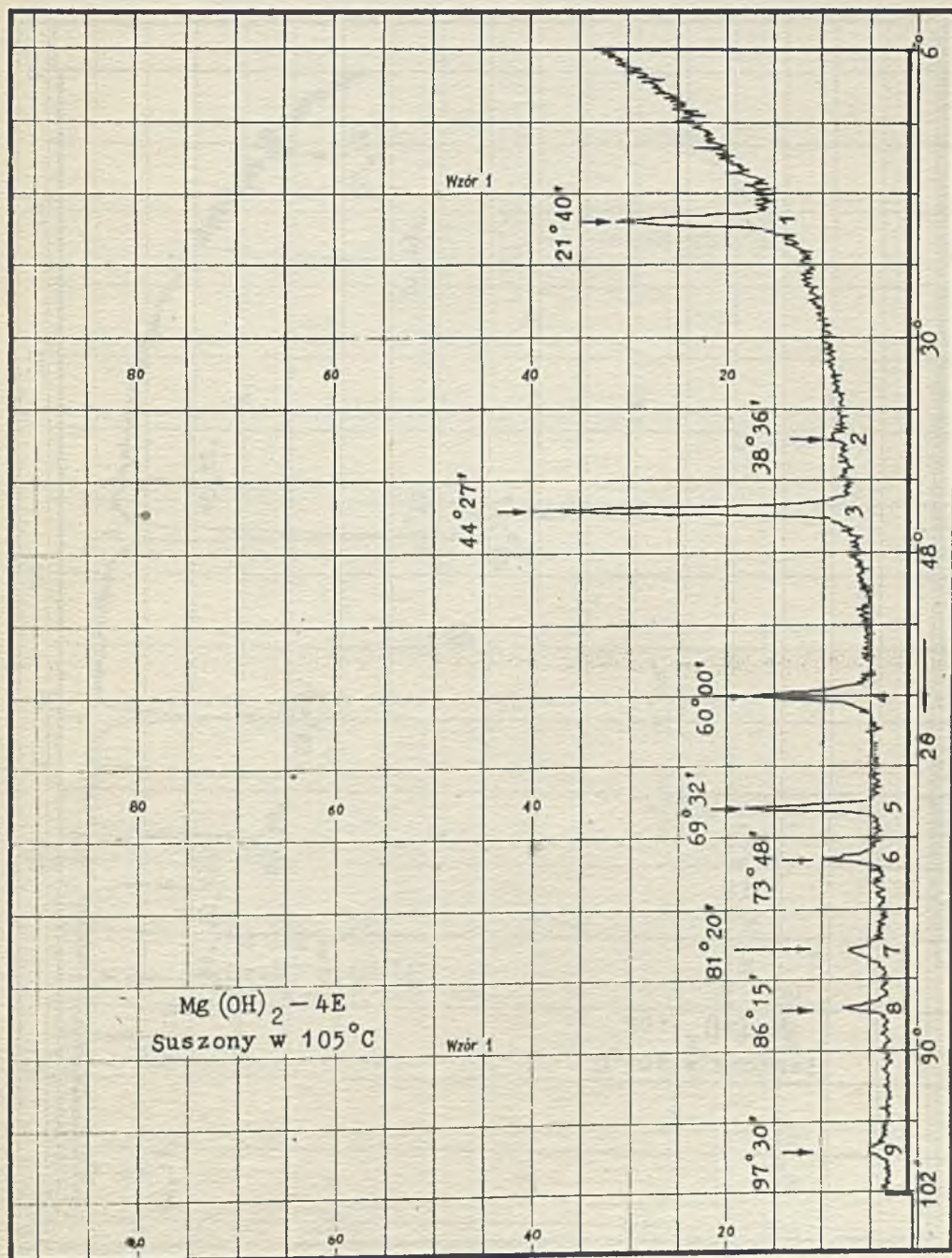
1. w roztworze wodnym 0,15 n NaCl
2. w roztworze wodnym 0,15 n NH_4Cl

Dodatkowo wykonano rentgenowską analizę fazową produktu otrzymanego w 0,15 n roztworze wodnym NH_4Cl /w sposób periodyczny/ przez 24 h prowadzenia procesu i wysuszonego w $105^\circ C$. W tym przypadku również jedyną fazą stanowi $Mg(OH)_2$ /rys. 7 i tablica 4/.

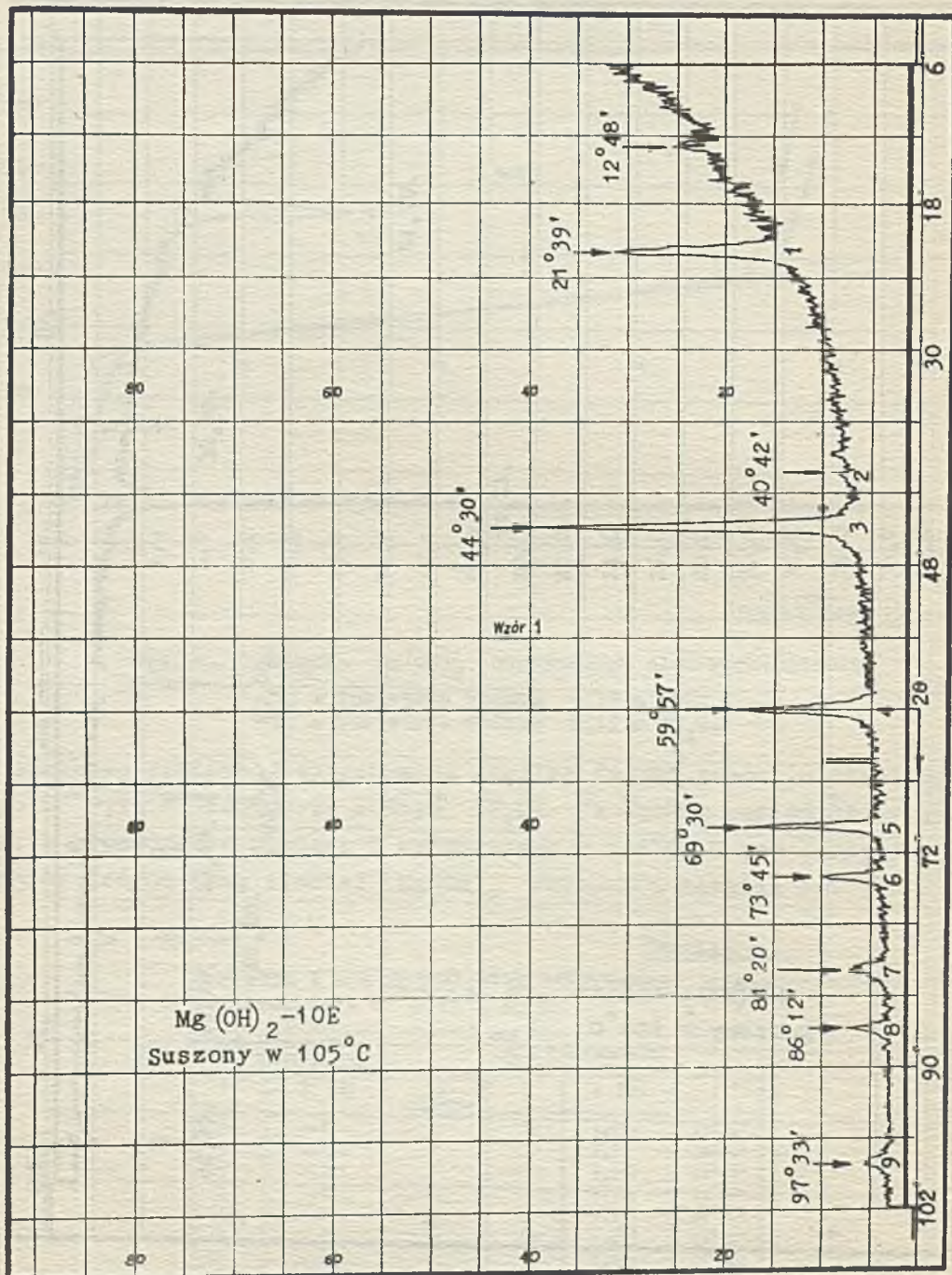
Tablica 4.

Wartości I i d $Mg(OH)_2$ -12E otrzymanego elektrochemicznie w 0,15ⁿ NH_4Cl

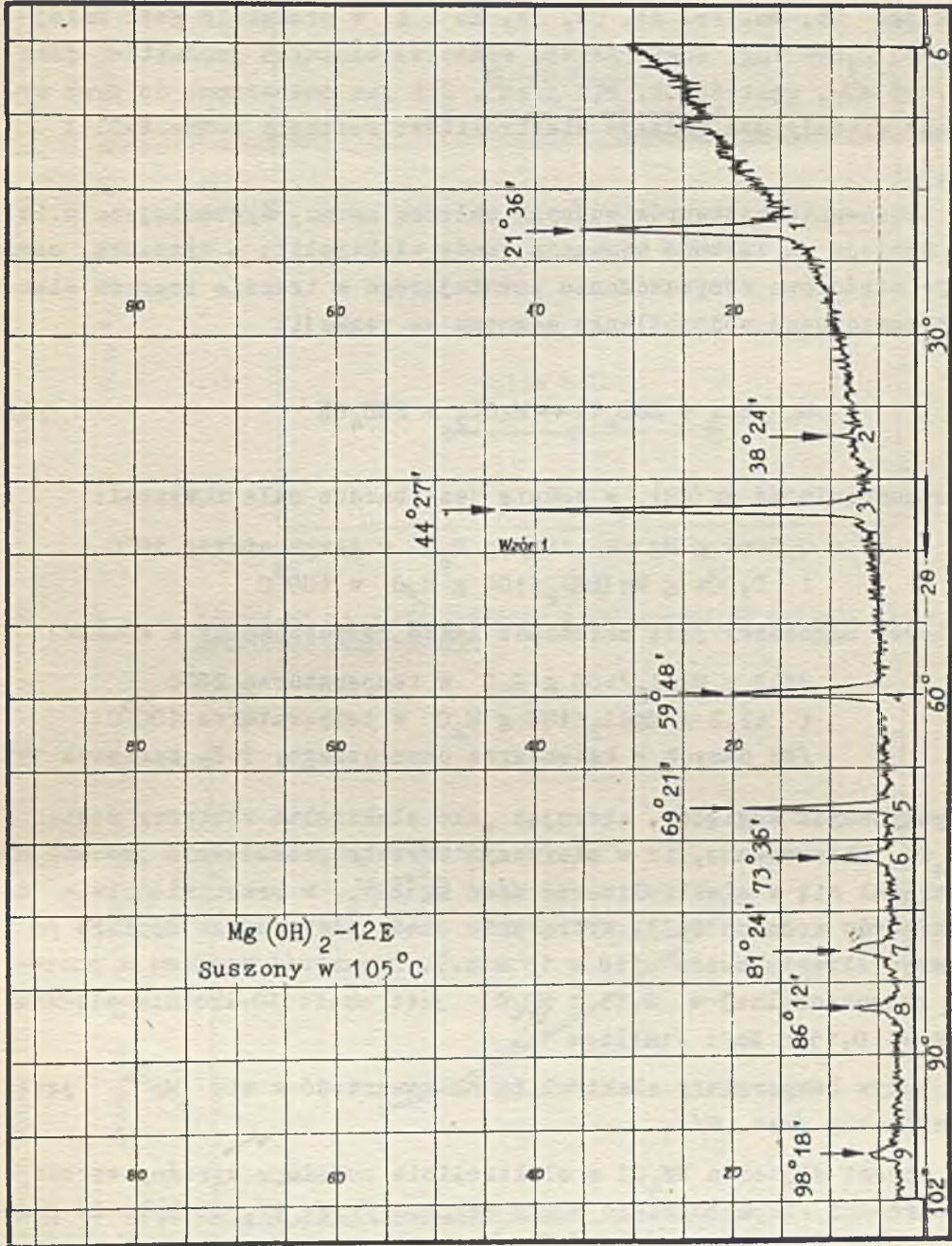
Dane literaturowe dot. $Mg(OH)_2$ [15]		Dane doświadczalne			
I	d [Å]	Nr refleksu	I	d [Å]	$2\theta^\circ$
90	4,77	1	58	4,77	$21^\circ 36'$
6	2,725	2	7	2,72	$38^\circ 24'$
100	2,365	3	100	2,365	$44^\circ 27'$
56	1,794	4	42	1,794	$59^\circ 48'$
36	1,573	5	40	1,572	$69^\circ 21'$
18	1,494	6	17	1,493	$73^\circ 36'$
16	1,373	7	14	1,372	$81^\circ 24'$
11	1,310	8	12	1,309	$86^\circ 12'$
9	1,183	9	9	1,182	$98^\circ 18'$



Rys. 5. Dyfraktogram $\text{Mg}(\text{OH})_2-4\text{E}$ otrzymanego elektrochemicznie w 0,15 n NaCl



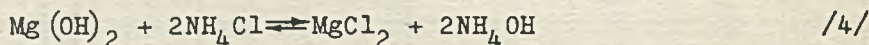
Rys. 6. Dyfraktogram $\text{Mg}(\text{OH})_2-10\text{E}$ otrzymanego elektrochemicznie w 0,15 n Ni_4Cl



Rys. 7. Dyfraktogram $Mg(OH)_2-12E$ otrzymanego elektrochemicznie w $0,15\ n\ NH_4Cl$

Analiza śladowa wykazała, iż suma zawartości takich pierwiastków jak Si, Mn, Fe, Al, Cu, Ca, Na i K w produkcie jest mniejsza od 0,04% wag. Powierzchnia właściwa badanych produktów jest ok. 30 m²/g, gęstość ok. 2,2 g/cm³. Jak już zaznaczono do prób wybrane zostały dwa rodzaje elektrolitów: roztwory wodne NaCl i NH₄Cl.

Stosowanie roztworów wodnych chlorku amonu, wygodniejsze m.in. ze względu na łatwość usuwania jonów elektrolitu z produktu, powoduje częściowe rozpuszczanie powstającego w trakcie procesu elektrochemicznego wodorotlenku magnezu wg reakcji:



Rozpuszczalność Mg(OH)₂ w wodzie jest bardzo mała i wynosi:

$$\begin{aligned} &0,0009 \text{ g Mg}(\text{OH})_2 / 100 \text{ g H}_2\text{O} \text{ w temperaturze } 18^\circ\text{C} \\ &\text{ i } 0,004 \text{ g Mg}(\text{OH})_2 / 100 \text{ g H}_2\text{O} \text{ w } 100^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Chlorek magnezowy jest natomiast łatwo rozpuszczalny w wodzie:

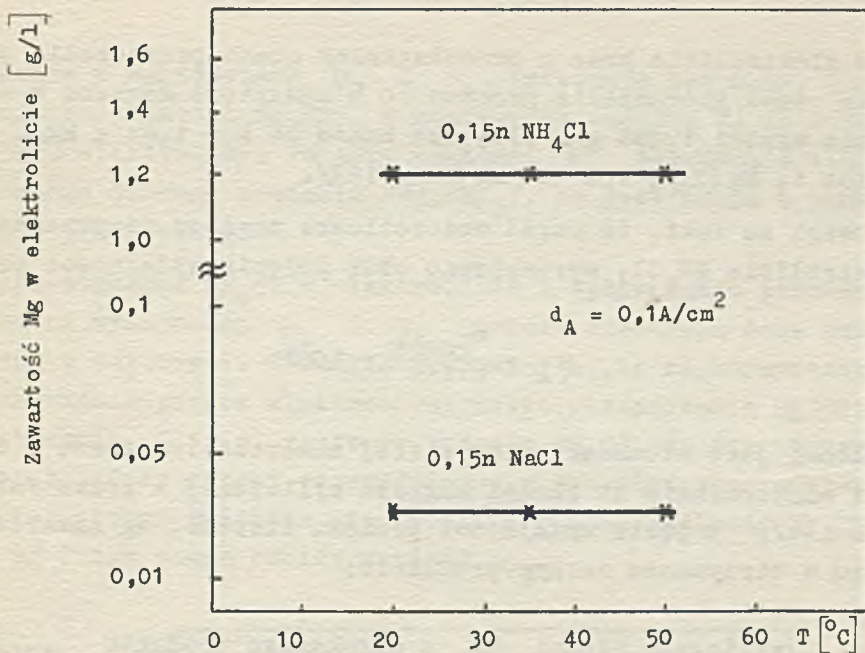
$$\begin{aligned} &35,3 \text{ g MgCl}_2 / 100 \text{ g H}_2\text{O} \text{ w temperaturze } 20^\circ\text{C} \\ &\text{ i } 42,2 \text{ g MgCl}_2 / 100 \text{ g H}_2\text{O} \text{ w temperaturze } 100^\circ\text{C} \end{aligned}$$

/Wg danych z kalendarza chemicznego, T.I, Warszawa 1954/.

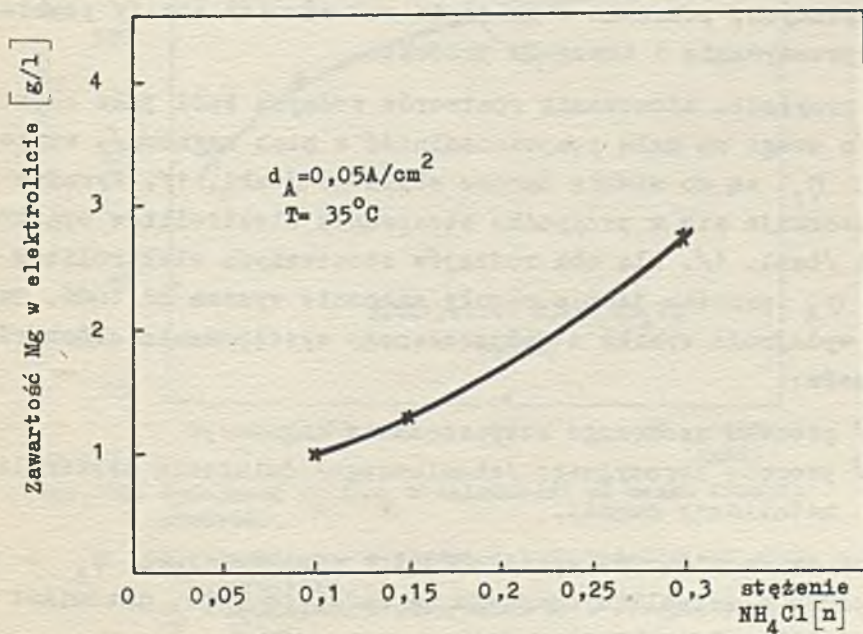
Z powyższych względów, stosując jako elektrolit roztwory wodne NH₄Cl, obserwowano, iż w pierwszym okresie prowadzenia procesu nie wytrącał się w elektrolizerze osad Mg(OH)₂, w przeciwieństwie do roztworów wodnych NaCl. Wytrącanie osadu następowało dopiero po pewnym okresie czasu (10 ÷ 15 min.). Zawartość magnezu w postaci rozpuszczalnej w 0,15 n NH₄Cl jest około 30-krotnie większa niż w 0,15 n NaCl /tablica 1/.

Wpływ temperatury elektrolitu na zawartość w nim Mg²⁺ jest nieznaczny /rys. 8/.

Wzrost stężenia NH₄Cl w elektrolicie powoduje wyraźny wzrost zawartości rozpuszczonego w nim magnezu /rys. 9/, co było do przewidzenia jeśli się weźmie pod uwagę zapis reakcji /4/. Dla tej samej gęstości prądu 0,05 A/cm² i tego samego stężenia NH₄Cl w elektrolicie /0,15 n/ obserwuje się pewien wzrost zawartości mag-



Rys. 8. Zawartość Mg w elektrolizie w zależności od rodzaju elektrolitu i temperatury.



Rys. 9. Zawartość Mg w elektrolizie NH_4Cl w zależności od jego stężenia.

nezu w elektrolizie wraz z przedłużeniem czasu prowadzenia procesu. Dla czasu prowadzenia procesu 10 h zawartość magnezu w elektrolizie wynosi 1.098 g/l el.; dla czasu 24 h - 1,41 g Mg/l el. /tablica 1; $Mg(OH)_2$ -10E i $Mg(OH)_2$ -12E/.

Z uwagi na fakt, iż część wodorotlenku magnezu rozpuszcza się w elektrolizie NH_4Cl , wprowadzono obok pojęcia wydajności procesu:

$$\eta_A = \frac{m_{\text{rzecz}}}{k \cdot i \cdot t} \cdot 100\%$$

określonej jako stosunek rzeczywistej zawartości magnezu w osadzie i elektrolizie do ilości magnezu wyliczonej z prawa Faradaya $/m = k \cdot i \cdot t/$, pojęcie wydajności procesu liczonej wg zawartości magnezu w otrzymanym suchym produkcie:

$$\eta_p = \frac{\text{wyliczone ilości Mg z uzyskanego produktu}}{\text{wyliczone ilości Mg z k.i.t}} \cdot 100\%$$

Pojęcie wydajności procesu η_p wprowadzono ze względów czysto praktycznych, ponieważ uwzględnia ono również straty powstałe podczas przemywania i suszenia produktu.

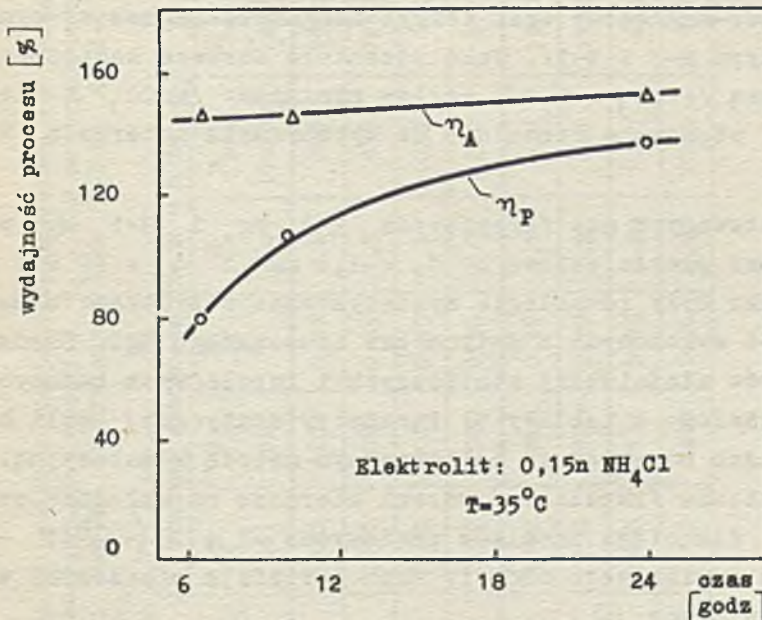
W przypadku stosowania roztworów wodnych NaCl jako elektrolitów /z uwagi na małą rozpuszczalność w nich magnezu/, wartości η_A i η_p są do siebie bardzo zbliżone /tabl. 1/. Wyraźne różnice obserwuje się w przypadku stosowania elektrolitów opartych na NH_4Cl /tabl. 1/. Dla obu rodzajów stosowanych elektrolitów wydajność η_A procesu jest z reguły znacznie wyższa od 100%. Tak wysoka wydajność wynika z jednoczesnego występowania dwóch różnych procesów:

- a/ procesu anodowego rozpuszczania magnezu,
- b/ procesu korozyjnego /chemicznego/ działania elektrolitu na metaliczny magnez.

Jak zaznaczono już wyżej, różnice w wartościach η_A i η_p , w przypadku elektrolitu opartego na NaCl, są małe, natomiast w przypadku elektrolitu NH_4Cl - duże.

Różnice w wartościach η_A i η_P informują nas m.in. o stopniu rozpuszczalności $Mg(OH)_2$ w roztworach wodnych NH_4Cl stosowanych jako elektrolity. Ponadto wartości η_P świadczą o ilości otrzymanego suchego produktu $/Mg(OH)_2/$, co jest ważne z punktu widzenia praktycznego.

Wpływ stężenia NH_4Cl w elektrolicie i wpływ czasu prowadzenia procesu na wydajności η_A i η_P procesu ilustrują dane przedstawione w tabelicy 1. Z danych tych wynika, iż najkorzystniej jest prowadzić proces elektrochemicznego otrzymywania $Mg(OH)_2$ przy stężeniu 0,15 n roztworu wodnego NH_4Cl . Wzrost stężenia podnosi z jednej strony przewodnictwo elektrolityczne roztworu, z drugiej strony zwiększa się wyraźnie rozpuszczalność $Mg(OH)_2$ /rys. 9/ i tym samym obniża wartość η_P .



Rys. 10. Wydajność η_A i η_P w zależności od czasu trwania procesu.

- η_A - wyliczone z zawartości Mg w osadzie i elektrolicie
- η_P - wyliczone z zawartości Mg w otrzymanym produkcie

Na wzrost wydajności procesu η_p w roztworach NH_4Cl korzystnie wpływa przedłużenie czasu prowadzenia procesu elektrochemicznego /rys. 10/. Wzrost wartości η_p wynika z faktu, iż stosunek zawartego w elektrolicie magnezu do zawartości magnezu w suchym produkcie maleje z przedłużeniem czasu prowadzenia procesu strącania.

V. WYNIKI ZASTOSOWANIA OTRZYMANEGO $\text{Mg}(\text{OH})_2$ DO SYNTEZY FERRYTÓW Mn-Mg I Mn-Mg-Zn.

Celem wstępnej oceny przydatności wodorotlenku magnezu otrzymanego metodą elektrochemiczną do syntezy ferrytów o prostokątnej pętli histerezy przygotowano, wg stosowanej technologii, ferryt manganowo-magnezowy oraz ferryt manganowo-magnezowo-cynkowy /materiał typu R-3 i R-1/. Jako pozostałe surowce zastosowano żółcień żelazową $[\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}]$, węgiel manganawy $[\text{MnCO}_3]$ i tlenek cynku $[\text{ZnO}]$ stosowane normalnie do wytwarzania materiału R-3 i R-1.

Z przygotowanych mas ferrytowych R-3 Mg i R-1 Mg wyprasowano próbki pierścieniowe o $d_z = 2,0 \text{ mm}$ i $d_z = 10 \text{ mm}$. Wyprasowane próbki były równolegle syntetyzowane z próbkami z materiału R-3 i R-1 wykonanych z dotychczas stosowanego MgO . Średnie wyniki pomiarów właściwości statycznych i impulsowych badanych próbek przedstawiono w tabelicy 5. Parametry statycznej pętli histerezy określano na układzie balistycznym metodą komutacyjną. Parametry dynamiczne /impulsowe/ rdzeni mierzono na układzie pomiarowym GRQM II dla ciągu impulsów prądowych: $+I_m$; $3 \left(-\frac{I_m}{2}\right)$; $-I_m$. Opis układu pomiarowego GROM II oraz definicje mierzonych wielkości podano w pracy [1].

Jak wynika z danych porównawczych umieszczonych w tabelicy 5 rdzenie z ferrytów, do syntezy których zastosowano $\text{Mg}(\text{OH})_2$ otrzymane metodą elektrochemiczną, posiadają w przypadku właściwości statycznych większą indukcję $[B]$, wyższy współczynnik prostokątności $\left(\frac{B_r}{B}\right)$, mniejsze H_c oraz wyższą przenikalność maksymalną. W przypadku właściwości dynamicznych mniejszy prąd przemagnesowania

Tablica 5.

Porównawcze wyniki pomiarów statycznych określone dla rdzeni pierścieniowych o $d_z = 10$ mm i wyniki pomiarów impulsowych dla rdzeni o $d_z = 2,0$ mm wykonanych z materiałów o składzie R-3 i R-1 oraz R-3 Mg i R-1 Mg. Do syntezy próbek R-3 Mg i R-1 Mg zastosowano $Mg(OH)_2$ otrzymany metodą elektrochemiczną.

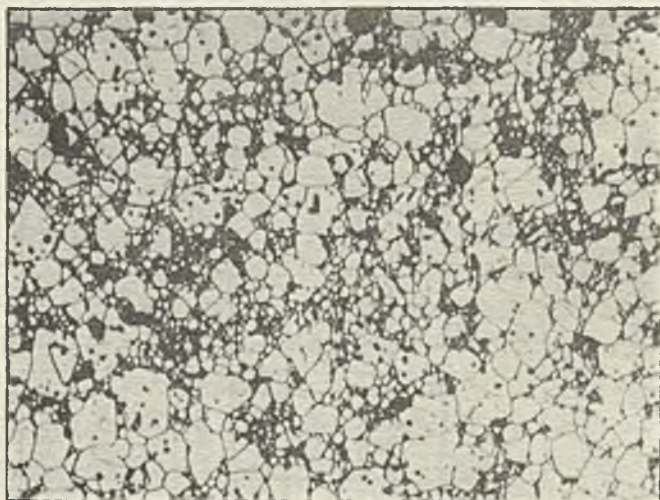
Symbol próbki	Pomiary statyczne dla $H = 5$ Oe						Pomiary impulsowe				Warunki syntezy *
	B [g]	B_r [g]	$\frac{B_r}{B}$	H_0 [Oe]	μ_{max} [Gs/Oe]	I_{opt} [mA]	\bar{U}_s [mV]	\bar{U}_z [mV]	$\frac{\bar{U}_s}{\bar{U}_z} = R_u$		
R-3	1330	1230	0,93	2,6	280	1534	232	26,2	8,9	1230-5-pow-N ₂	
R-3 Mg	2050	1960	0,96	1,9	556	1263	369	20,5	18,0	-"-	
R-1	2260	2140	0,95	1,1	1020	818	228	17,7	12,9	-"-	
R-1 Mg	2480	2380	0,96	1,0	1220	754	290	14,9	19,5	-"-	
R-3	1960	1880	0,96	2,1	535	1300	270	21,6	12,5	1280-5-pow-N ₂	
R-3 Mg	2230	2160	0,97	1,5	845	1153	362	18,0	20,1	-"-	
R-1	2240	2138	0,95	0,83	1450	619	163	14,5	11,2	-"-	
R-1 Mg	2500	2400	0,96	0,80	1700	572	257	12,5	20,5	-"-	

* w kolejności podano: temperaturę syntezy, czas syntezy, atmosferę podczas spiekania i w czasie chłodzenia.

$/I_{opt}/$ i lepszą rozróżnialność $/R_u/$ - to jest wyższe wartości \bar{U}_s i mniejsze \bar{U}_z .

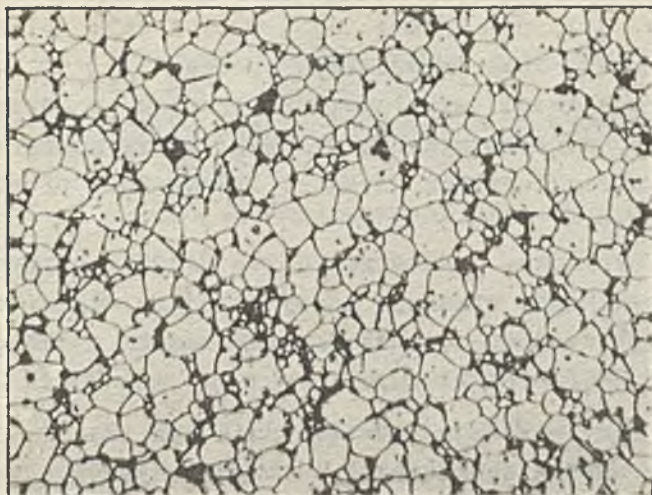
Korzystniejsze właściwości ferrytów syntetyzowanych z $Mg(OH)_2$ /elektrochemicznego/ występują przede wszystkim w niższych temperaturach syntezy. Świadczy to o tym, iż surowiec $Mg(OH)_2$ otrzymany opracowaną metodą jest bardziej "aktywny", pozwala na stosowanie niższych temperatur spiekania rdzeni ferrytowych przy równoczesnej korzystnej zmianie ich właściwości magnetycznych. Dotyczy to szczególnie takiego parametru rdzeni jak \bar{U}_s , którego jak największa wartość pożądana jest przy miniaturyzacji elementów.

Rys. 11 i 12 przedstawia mikrofotografię struktury ziarnistej próbek z materiałów R-3 i R-3 Mg. Jak widać z tych zdjęć, struktura ziarnista ferrytu z tworzywa R-3 Mg jest mniej porowata i posiada większą przeciętną średnicę ziarna ($D = 9,0 \mu$) niż z tworzywa R-3 ($D = 6,6 \mu$). Oba rodzaje próbek były syntezowane w temp. $1280^\circ C$.



Rys. 11. Struktura ziarnista ferrytu Mn-Mg syntetyzowanego w $1280^\circ C$ przy zastosowaniu MgO /próbka R-3/

Pow. x 500



Rys. 12. Struktura ziarnista ferrytu Mn-Mg syntetyzowanego w $1280^{\circ}C$ przy zastosowaniu $Mg(OH)_2$ /próbka R-3 Mg/

Pow. x 500

VI. WNIOSKI

Uzyskane w ramach niniejszej pracy wyniki pozwalają stwierdzić, że:

1. Metoda elektrochemiczna pozwala na otrzymywanie czystego i jednorodnego pod względem chemicznym i fizykochemicznym wodorotlenku magnezu.
2. Głównym składnikiem produktów anodowego utleniania magnezu - przy zastosowaniu jako elektrolitów roztworów wodnych NaCl i NH_4Cl - jest wodorotlenek magnezu $Mg(OH)_2$.
3. Wydajności procesu są wyższe w przypadku stosowania jako elektrolitów roztworów wodnych NaCl w porównaniu z elektrolitami opartymi na NH_4Cl . Stosowanie jednak NaCl pociąga za sobą konieczność wykonywania pracochłonnych czynności związanych z usuwaniem jego z produktu.
4. Z punktu widzenia praktycznego najkorzystniejszymi warunkami procesu elektrochemicznego otrzymywania $Mg(OH)_2$ są: temperatura

$t = 35^{\circ}\text{C}$; $d_A \ll 0,1 \text{ A/cm}^2$; $d_K \ll 0,01 \text{ A/cm}^2$; elektrolit - $0,15 \text{ n NH}_4\text{Cl}$; czas prowadzenia procesu $\tau \gg 10 \text{ h}$.

5. Istnieją możliwości wykorzystania procesu anodowego utleniania magnezu do otrzymywania $\text{Mg}(\text{OH})_2$, który można m.in. stosować do syntezy ferrytów Mn-Mg i Mn-Mg-Zn o prostokątnej pętli histerezy.
6. Rdzenie ferrytowe, do których użyto $\text{Mg}(\text{OH})_2$ otrzymany metodą elektrochemiczną, wykazują korzystniejsze właściwości magnetyczne w porównaniu do rdzeni wytwarzanych z dotychczas stosowanych surowców technicznych.

Autorzy pracy wyrażają podziękowanie mgr inż. I. Derentowicz za wykonanie analiz chemicznych i innych czynności technologicznych związanych z tematem pracy.

Literatura

1. CIASTOŃ W., KULIKOWSKI J., MAKOLĄGWA S.: Własności niektórych krajowych ferrytów o prostokątnej pętli histerezy, *Przeł. Elektroniki*, 1962:3, 419.
2. CIASTOŃ W., KULIKOWSKI J., MAKOLĄGWA S.: Ferryty Mn-Mg-Zn o prostokątnej pętli histerezy i małym H_c , *Przeł. Elektroniki*, 1962:3, 545.
3. CIASTOŃ W., KULIKOWSKI J., MAKOLĄGWA S.: Technologia ferrytów o prostokątnej pętli histerezy, *Sprawozdanie ZMM i IMM Nr 1/63*.
4. GOŚCIMSKI J.: Wpływ warunków rozkładu zasadowego węglanu magnezu na własności ferrytów Mn-Mg o prostokątnej pętli histerezy, *Przeł. Elektroniki*, 1962:3, 539.
5. BEER H.B., et al: Preparing Ferrites by Continuous Electrolytic co-precipitation, *British Communications and Electronics*, 1958:2, 939.
6. FORESTIER H., PETIT J.: Preparation des ferrites par oxydation anodique d'alliages au milieu aqueux., *Compt. Rend.* 1960:250, 4367.
7. PETIT J.: Preparation d'hydroxydes basiques mixtes par oxydation anodique d'alliage., *Compt. Rend.*, 1960:251, 878.
8. PETIT J.: Preparation d'hydrates mixtes de type δ -FeOOH par oxydation anodique d'alliages, *Compt. Rend.*, 1961:252, 3255.
9. TRAUTMANN J.: Étude des produits d'oxydation anodique d'alliages fer-zinc et fer-cuivre à température ambiante, *Compt. Rend.*, 1963:253, 652.
10. FONIOK F., NOWAKOWSKI W.: Elektrochemiczne strącanie surowców dla syntezy ferrytów wysokiej jakości, *Przeł. Elektroniki*, 1963:4, 487.
11. TOMASZOW N.D.: Teoria korozji i ochrony metali, PWN, Warszawa, 1962.

12. PETTY R.L., DAVIDSON A.W., KLEINBERG J.: J. Am. Chem. Soc., 1954:76, 363.
13. GREENBLAT J.H.: A Mechanism for the Anodic Dissolution of Magnesium, J. Electrochem. Soc., 1956:103, 539.
14. STRAUMANIS M.E., BHATIA B.K.: Desintegration of Magnesium while Dissolving Anodically in Neutral and Acidic Solutions, J. Electrochem. Soc., 1963:110, 357.
15. MIRKIN L.J.: Spravočnik po rentgenostrukturnomu analizu polikristallov, Moskva 1961.

AN ELECTROCHEMICAL METHOD FOR OBTAINING MAGNESIUM HYDROXIDE FOR THE SYNTHESIS OF Mn-Mg AND Mn-Mg-Zn FERRITES WITH SQUARE HYSTERESIS LOOP

Summary

An electrochemical method is described for obtaining $Mg(OH)_2$ for the synthesis of ferrites with square hysteresis loop. This method is based on the process of anodic oxidation of metallic magnesium in aqueous solutions NH_4Cl or $NaCl$. Applied apparatuses are described, and the influence of some parameters of the process /the temperature of the electrolyte, its kind and concentration, the time of the duration of the process/ upon physicochemical properties of the product is given as well as the efficiency of the process. Chemical, thermogravimetical and X-ray analyses ascertain that the obtained product is $Mg(OH)_2$ and that it does not depend on the electrolyte kind.

The usefulness of $Mg(OH)_2$ has been estimated for the synthesis of Mn-Mg and Mn-Mg-Zn ferrites with square hysteresis loop, which may be applied as storage elements for digital computers. Magnetic properties of cores prove the entire usefulness of magnesium hydroxide obtained by the above mentioned method. High chemical reactivity of this $Mg(OH)_2$ admits lower temperatures of synthesis with a simultaneous gain of more advantageous magnetic properties.

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
Politechniki Śląskiej

P 2225/64/65

B 8 (21)