

FLORIAN DOMKA,  
MAREK ŁANIECKI,  
LUDWIK DOMKA,  
JAN MICIUKIEWICZ,  
WŁODZIMIERZ ZMIERCZAK,  
IRENA WOLSKA,  
WOJCIECH WIECZOREK

Instytut Chemii UAM Poznań

POWIERZCHNIA I STRUKTURA POROWATA METAWODOROTLENKÓW ŻELAZA ORAZ  
PRODUKTÓW ICH TEMPERATUROWYCH PRZEMIAN

Jednym z najmniej zbadanych problemów jest mechanizm reakcji zachodzących w ciałach stałych. Pewne światło na te zagadnienia rzuca fizyko-chemia powierzchni substancji wyjściowych i produktów, zapoczątkowana badaniami de Boera i Lipponse [1] nad procesem termicznego rozkładu bemitu i bajerytu. Stwierdzili oni, że podczas przebiegu reakcji rozkładu tych związków tworzą się pory w kształcie szczelin i opracowali metodę wyznaczania struktury wolnej przestrzeni ukształtowanej przez system tych porów.

Zjawiska zachodzące na powierzchniach granicznych odgrywają jak wiadomo ważną rolę także w procesach korozyjnych żelaza. Wzrost, budowa i własności warstw tlenkowych powstających na powierzchni metalu w czasie korozji są w dużej mierze uwarunkowane dostępną powierzchnią i strukturą porowatą produktów korozji. Parametry te jak i szczelność warstw korozyjnych ma znaczny wpływ na szybkość jej narastania. Warstwy porowate osiągają zwykle większą grubość. Narastanie ich ułatwiane jest przez zwiększony transport tlenu lub jonów do powierzchni metalu. W związku z tym grubość i właściwości narastających w procesie korozji produktów zależą nie tylko od czasu trwania procesu lecz także od wielkości porów, stopnia dyspersji i struktury wolnej przestrzeni produktów korozji. Znaczenie pojedynczych miceli wodorotlenku żelaza, tworzącego łańcuch polimeru o zróżnicowanym kształcie, omawialiśmy w jednej z poprzednich prac [2].

W odróżnieniu od nieporowatych ciał stałych, metawodorotlenki żelaza posiadają strukturę wolnej przestrzeni ukształtowaną przez system porów [3]. Kształt, szczelność i średnice otworów porów sięgają od makroskopowych zagłębień i rys o promieniu rzędu 10000 Å do wolnych przestrzeni mikroporowatych, wielkości rzędu promienia cząsteczki /do 15 Å /. Taka średnica porów określa prędkość przesuwania się materiału, natomiast na ich ściankach zachodzą procesy adsorpcyjno-desorpcyjne.

Porowate ciała stałe zyskują stale na znaczeniu jako katalizatory, adsorbenty, pigmenty i materiały magnetyczne [4, 29]. Obiektem badań jest w tym przypadku samo ciało porowate lub procesy w nim zachodzące. Droga odpowiedniej syntezy można bowiem otrzymać preparaty o określonym rozmieszczeniu wolnej przestrzeni, która określa m.in. wpływ dyfuzji na przebieg procesów, wytrzymałość mechaniczną ziaren oraz ich odporność termiczną. Udało się np. otrzymać na drodze odpowiedniej syntezy, monodispersyjny tlenek i wodorotlenek żelaza [5].

Według struktury geometrycznej ciała stałe [6] można podzielić na:

- a/ ciała porowate powstałe przez narastanie się lub stykanie cząstek różnych rozmiarów i kształtów, między którymi tworzy się system łączących się porów.
- b/ gąbczaste ciała porowate, w których wnęki i kanały różnego kształtu i rozmiarów tworzą system porów połączonych z sobą i środowiskiem zewnętrznym.
- c/ struktury mieszane, będące kombinacją poprzednich, w których np. w cząstkach korpuskularnych istnieją pory o strukturze gąbczastej lub odwrotnie.

Ponadto według jednorodności struktury porowatej rozróżnia się ciała stałe:

- a/ monodispersyjne, charakteryzujące się jednym maksimum na krzywej różniczkowej rozkładu objętości porów w zależności od promienia [5],
- b/ bidispersyjne lub więcej, charakteryzujące się dwoma lub trzema maksimumami na krzywej rozkładu objętości porów,
- c/ polidispersyjne, charakteryzujące się rozmytym rozkładem objętości porów, gdzie maksymalne i minimalne rozmiary porów

różnią się co najmniej o rząd wielkości.

Rozważania nad innymi czynnikami określającymi parametry struktury wolnej przestrzeni [6] pozwalają podzielić pory występujące w ciałach stałych według ich rozmiarów na cztery grupy:

1. Mikropory o promieniu zazwyczaj mniejszym od  $15 \text{ \AA}$ , w których zapełnienie następuje poprzez adsorpcję wielowarstwową. Substancje mikroporowate charakteryzuje wysoka wartość powierzchni właściwej oraz mała wartość objętościowa porów.
2. Mezopory /pory przejściowe/ o promieniu w przedziale od 15 do  $300 \text{ \AA}$  w których występuje zjawisko kondensacji kapilarnej i histerezy adsorpcyjno-desorpcyjnej przy ciśnieniach względnych od 0,3 aż do bliskich stanowi nasycenia.

Substancje mezoporowate charakteryzuje pośrednia wartość powierzchni właściwej i objętości porów.

3. Makropory o promieniu od  $300 \text{ \AA}$  do  $65000 \text{ \AA}$ , które przy ciśnieniach bliskich nasycenia umożliwiają występowanie kondensacji kapilarnej.

Ciała makroporowate posiadają niską wartość powierzchni właściwej i wysoką wartość objętości porów.

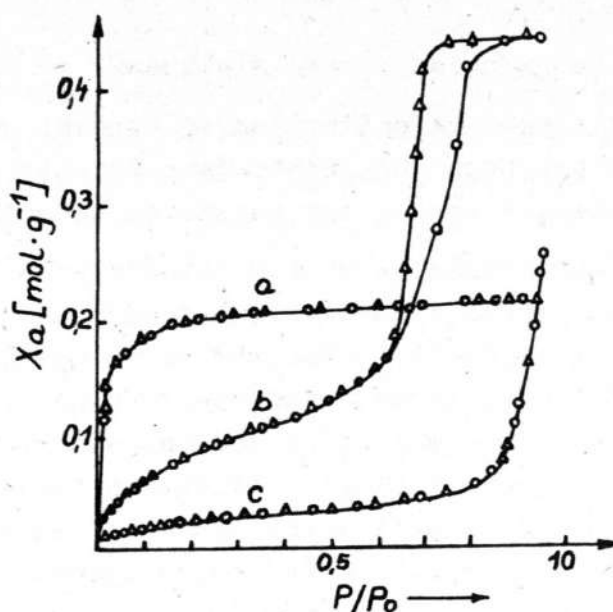
4. Supermakropory [6] o promieniu większym od  $65000 \text{ \AA}$ . Warto przy tej okazji zaznaczyć, że podane wartości graniczne przeciętnej średnicy porów, będące podstawą ich podziału nie należy uważać za ścisłe. Wskazują one jedynie rząd wielkości [6]. Kształty izoterm adsorpcji dla tych przypadków przedstawia rysunek 1.

W obserwowanych zakresach wielkości porów, podczas adsorpcji, występują charakterystyczne różnice w kształcie izoterm /supermakropory i makropory ilustruje krzywa "a" /.

W przypadku ciał mikroporowatych, duże znaczenie posiada kształt porów, który zazwyczaj określa się z izoterm desorpcji gazów [7,8] a opisuje i interpretuje wg de Boera [9].

Strukturę wolnej przestrzeni substancji porowatej charakteryzuje się takimi parametrami jak:

- geometryczna rozciągłość zmian porów na gram adsorbenta, czyli powierzchnia właściwa  $[S \text{ m}^2 \cdot g^{-1}]$ ,



Rys.1. Izoterma sorpcji na porowatym  $\text{SiO}_2$  / o - adsorpcja,  $\Delta$  - desorpcja, a - makropory, b - mezopory, c - mikropory/

- całkowita objętość porów na gram adsorbenta  $[V_p \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$ ,
- przeciętna średnica porów  $\bar{r}_a [\text{Å}]$  oraz
- rozkład wielkości porów  $dV_p/d\bar{r}_a [\text{cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ Å}]$ .

Wielkość tych parametrów uzyskuje się przede wszystkim z adsorpcji gazów [7,8]. Korzysta się także z innych metod jak np. z rentgenograficznego pomiaru małego kąta rozproszenia, mikroskopii elektronowej, pomiarów przenikalności cieczy i metali ciekłych /Hg/ oraz z metod radiochemicznych [10-13]. Spośród najbardziej znanych i dość szeroko stosowanych sposobów pomiaru porowatości ciał stałych, a zwłaszcza mikro- i przejściowo-porowatych, opierających się na adsorpcji gazów warto wymienić trzy:

- 1/ metoda wg Gurwitch-Regela [6],
- 2/ metoda wg Dubinina-Reduszkiewicza, [6]
- 3/ metoda wg Craustona-Inkleya [7,8].

Makroporowatą strukturę ciał stałych wyznacza się metodą porozymetrii rtęciowej [6, 14-18], opartą na zasadzie zachowania się w kapilarach cieczy niezwilżających.

Jeśli chodzi o metawodorotlenki żelaza to warto wspomnieć, że ich strukturę mikroporowatą zbadali i opisali w ostatnim czasie



Nagao i wsp. [3], Baird i wsp. [19] oraz Galbraith i wsp. [20]. Wykazali oni między innymi, że w określonych warunkach powstają pory w kształcie szczelin o szerokości 14 Å otwarte na obu końcach. W przypadku  $\beta$ -FeOOH wyrażono pogląd, że kryształy tego związku nie posiadają mikroporów i są praktycznie krystalograficzne homogeniczne.

Celem obecnej pracy jest przebadanie wielkości powierzchni i struktury makroporowatej i częściowo mezoporowatej metawodorotlenków żelaza typu  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  i  $\delta$  oraz produktów ich temperaturowych przemian.

#### Metodyka badań

Otrzymano metawodorotlenki żelaza typu  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  i  $\delta$  - FeOOH.  $\alpha$ -FeOOH sporządzono na drodze dziesięciodniowego starzenia orto-Fe/OH/3 w roztworze NaOH [21].

$\beta$ -FeOOH otrzymywano przez ogrzewanie 0,01 M roztworu FeCl<sub>3</sub> przy pH = 5-7 [22].

$\gamma$ -FeOOH wytrącano z FeSO<sub>4</sub> stechiometryczną ilością NH<sub>4</sub>OH i następnie utleniano strumieniem powietrza [23].

$\delta$ -FeOOH otrzymano z roztworu FeSO<sub>4</sub>, który utleniano roztworem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> w obecności NaOH [24].

Świeżo strącone osady dekantowano wodą destylowaną i przemywano sposobem ciągłym do zaniku jonów towarzyszących, a następnie suszono na powietrzu w temp. 25°C. Produkty termicznej obróbki otrzymywano przez 3-godz. prażenie preparatów powietrznie suchych w piecu mufowym w atmosferze powietrza.

Identyfikację strukturalną wykonano metodą dyfraktometryczną /TUR-M-61/, korzystając z promieniowania CoK i filtru żelaznego. Wartości  $d_{hkl}$  i intensywności linii porównywano z wzorcami zawartymi w Zbiorze testów ASTM.

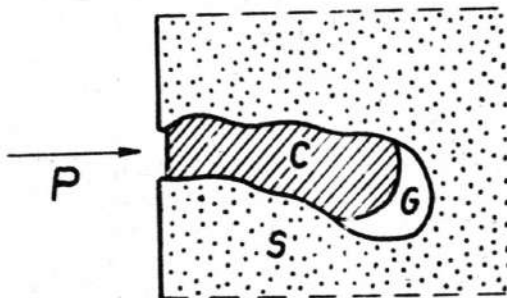
Powierzchnię właściwą próbek wyznaczono metodą desorpcji cieplnej argonu [25].

Zdjęcia elektronomikroskopowe wykonano metodą repliki w mikroskopie elektronowym typu JEM-7A.

Strukturę makroporowatą i częściowo mezoporowatą w zakresie od 75 do 75000 Å wyznaczono za pomocą porozymetru rtęciowego firmy Carlo-Erba AG-65. Wyniki przedstawiono w postaci krzywych całko-

wych i różniczkowych. Wykresy wykonano w oparciu o analizę regresji krzywoliniowej. Za podstawę wyjściową przyjęto równanie 5-stopnia. Obliczenia prowadzono na maszynie cyfrowej ODRA-1204 w oparciu o program regresji krzywoliniowej "POLREGRES" dla 26 punktów pomiarowych [5].

W metodzie porozymetrii rtęciowej - w czasie, gdy rtęć włacza na jest w ciało porowate /Rys.2/, zwiększa się energia powierzchniowa właczanej rtęci.



Rys.2. Schemat przenikania rtęci do materiałów porowatych  
/ S - ciało stałe, C - ciecz rtęć, G - pary rtęci /

Odpowiednia zmiana wolnej energii na powierzchni zetknięcia się rtęci oraz zmiana energii dla uzyskania nieskończenie małej zmiany objętości opisana jest szczegółowo w literaturze [6,8,9]

Przyjmując, że kąt zwilżania rtęci wynosi  $140^\circ$ , a napięcie powierzchniowe  $\sigma = 480 \text{ erg/cm}^2$  promień porów oblicza się z równania:

$$r = \frac{75000}{P}$$

gdzie: P jest ciśnieniem właczania rtęci wyrażonym w  $\text{kg/cm}^2$ .

Obliczenia powierzchni właściwej przy pomocy porozymetrii rtęciowej, zgodnie z teorią Hootare, często prowadzą do błędnych wyników, a zwłaszcza wówczas, gdy rozważany jest układ dość silnie i zwarcie porowaty. Dlatego też, powierzchnię właściwą badanych proszków mierzono metodą desorpcji cieplnej argonu.

Warto przy tej okazji zaznaczyć, że metoda porozymetrii rtęciowej, w stosunku do metod opartych na kondensacji kapilarnej, posiada wiele cech korzystnych, takich chociażby jak np.: duża szybkość pomiaru, szeroki zakres pomiarowy, a także stosunkowo prosta analiza wyników. Z drugiej strony przysparza szereg niedogodności w związku z pracą z rtęcią, która jest środkiem szkodliwym dla zdrowia.

#### Wyniki badań i ich omówienie

W procesach korozji tworzą się jak wiadomo stałe produkty reakcji spełniające rolę chroniących warstw kryjących lub warstw ochronnych względnie pasywnych. Mamy tu do czynienia z przejściem rozpuszczalnych związków żelaza w nierozpuszczalne substancje stałe. Przejście takie prowadzi do produktów koloidalnych albo krystalicznych, w których elementem dominującym jest struktura i tekstura.

Ażeby móc zrozumieć wpływ różnych czynników chemicznych i fizycznych na wytwarzanie się określonej struktury i tekstury trzeba bliżej poznać te produkty. Problem prześledzenia samego procesu jest złożony, ponieważ prawdopodobieństwo spontanicznego tworzenia się zarodków w tak bardzo rozcieńczonych roztworach, w procesie korozji, jest bardzo małe. Muszą się przeto wytwarzać w roztworze lub z roztworu mniejsze i prostsze struktury, jako zarodki, które wpływają na dalszy strukturalny rozwój produktów korozji. Aktualnie rzeczą prawie niemożliwą jest wykrycie i przebadanie tych procesów z powodu chociażby niskich stężeń. Interesująca i możliwa do zbadania jest natomiast struktura i tekstura gotowych produktów korozji, które najczęściej ograniczają się do metawodorotlenków a w dalszym etapie do tlenków żelaza / $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /. Pomijamy tutaj przemiany metawodorotlenków żelaza między sobą, zachodzące w warunkach korozji.

Właściwości fizyczne i struktura znanych i opisanych wcześniej metawodorotlenków żelaza typu  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  i  $\delta$  są zróżnicowane i w literaturze często omawiane w szeregu publikacjach. Dla lepszego poznania i scharakteryzowania najważniejszych właściwości tych metawodorotlenków zebrano je i zestawiono w formie tablicy /tablica 1/, która jest szerzej omówiona w jednej z prac Schiebera [28].

Warto przy tym przypomnieć, że obok wymienionych tu krystalicznych metawodorotlenków żelaza, istnieje dodatkowo szereg wodorotlenków bezpostaciowych, których właściwości fizyczne i chemiczne zostały omówione w pracy przeglądowej F.Domki [29]. Pomijamy tu oczywiście całą grupę krystalicznych tlenków żelaza [28].  
Patrz Tabela 1.

Rentgenowską strukturę badanych metawodorotlenków typu  $\alpha, \beta, \gamma$  i  $\delta$ -FeOOH oraz produktów ich temperaturowych przemian zilustrowano na Rys.3. w formie zależności odległości międzypłaszczyznowych od intensywności refleksów. Obliczane wartości  $d_{hkl}/n$  i intensywności porównywano z rentgenowskimi testami wzorcowymi tlenków i wodorotlenków żelaza, zamieszczonymi w zbiorze testów ASTM /W.I.Michijewa, Rentgenometryczeskij opredielitel mineralow, Moskwa 1957/ i w pracy zbiorowej G.Browna /Rentgenowskije metody izuczenia i struktura gliniastych mineralow, Rooksby, Moskwa 1965/

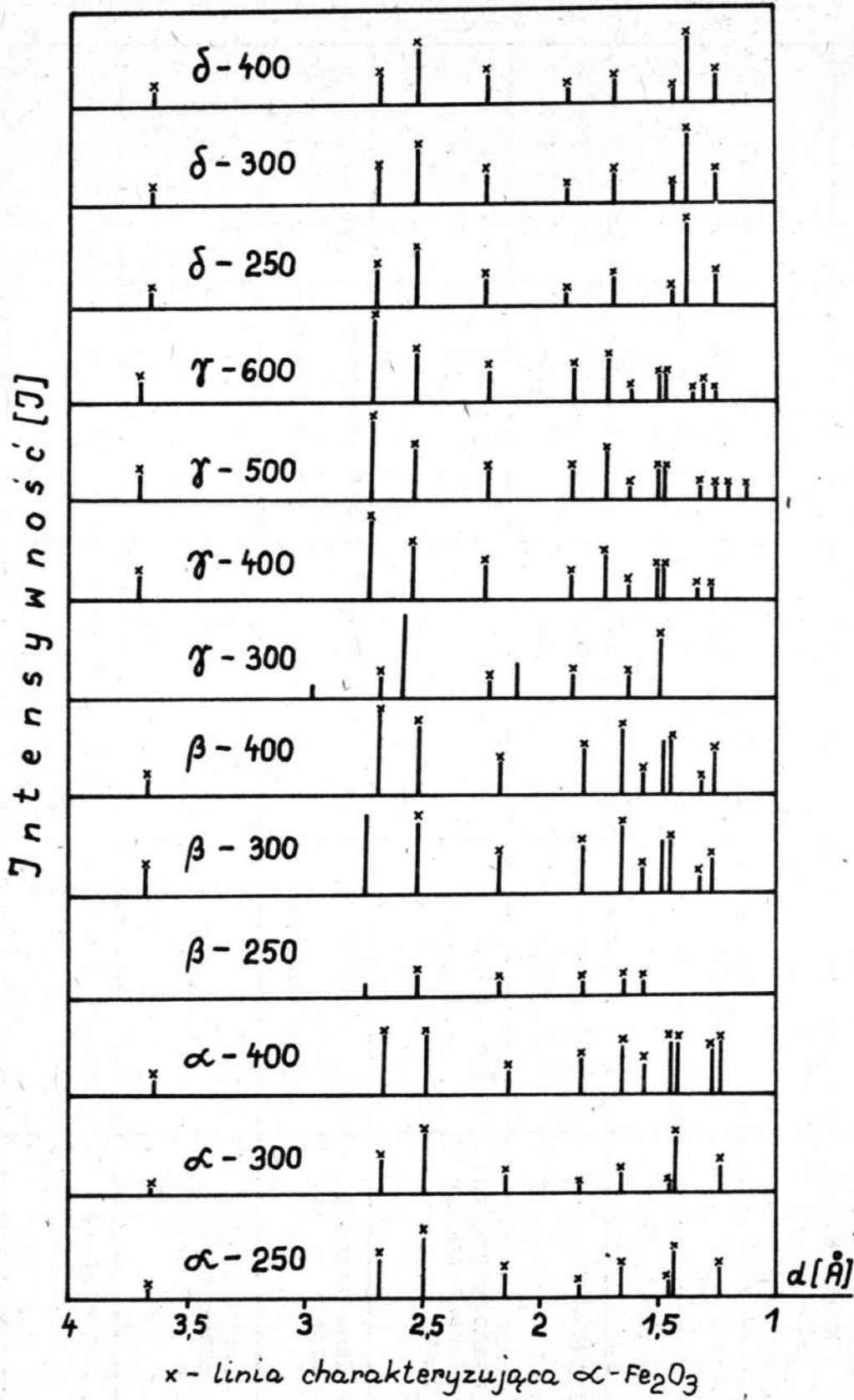
Z odpowiednich zależności odległości międzypłaszczyznowych od intensywności refleksów wynika, że w miarę prażenia faza  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lub  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tworzy się począwszy od temperatury 250°C z różną szybkością w zależności od typu metawodorotlenku. Tak np. na rentgenogramach metawodorotlenków typu  $\delta$  i  $\beta$  w preparatach prażowych w 523 i 573 K /250 i 300°C/ oraz metawodorotlenków typu  $\alpha$  w preparatach prażonych do 673 K /400°C/ wyodrębnić można fazę hematytu lecz tylko na podstawie stosunkowo małej ilości refleksów.

W tych przypadkach obserwuje się ponadto duże rozszerzenie linii rentgenowskich oraz zjawisko niejednorodnego ich rozmieszczenia, świadczące o nieuporządkowanej w pełni strukturze krystalicznej. Dopiero preparaty serii  $\alpha$  i  $\beta$  wyprażone w temperaturze 673 K /400°C/ stanowią już układ bardziej jednorodnej, chociaż nadal silnie rozproszonej fazy  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /poszerzenie linii rentgenowskich/. Proces formowania i uporządkowania struktury  $\alpha$ -tlenku żelaza w przypadku prażenia  $\alpha$ -FeOOH kończy się w temperaturze 873 K /600°C/, natomiast w przypadku  $\delta$ -FeOOH i  $\beta$ -FeOOH znacznie wcześniej. Z badań wynika, że  $\delta$ -FeOOH w temperaturze około 400 K /127°C/ przechodzi w  $\alpha$ -FeOOH a następnie już w temperaturach powyżej 423 K /150°C/ w  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, chociaż struktura  $\alpha$ -tlenku nie jest jeszcze w pełni uporządkowana.



Tabela 1. Niektóre właściwości metawodorotlenków żelaza

Metawodorotlenek Nazwa mineralu Właściwości	-FeOOH	-FeOOH	-FeOOH	-FeOOH
kolor	żółto-brązowy	akageneid	lepidokrokit	brązowy
gęstość g/cm <sup>3</sup>	4,2	3,0	3,96	4,32
symetria	ortorombowy P brm	tetragonalny I 4/m	ortorombowy C mm	heksagonalny C 3 m
wymiary komórki elementarnej w 200C	a = 4,64 Å b = 10,00 Å c = 3,03 Å	a = 10,48 Å c = 3,023 Å	a = 3,877 Å b = 10,00 Å c = 3,03 Å	a = 2,95 Å c = 4,53 Å
dane magnetyczne	T <sub>N</sub> 400°K antyferromagn.	110 T <sub>N</sub> 300°K antyferromagn.	T <sub>N</sub> 100°K antyferromagn.	ferromagn w 20°C 19 j.m./g
temperatura przekształc. w - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	532°K	553°K	523°K	400°K — w - FeOOH w 523°K w - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
preparatyka	FeH <sub>2</sub> /CO <sub>3</sub> /2+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 21	FeCl <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O w 60°C 22	FeCl <sub>3</sub> +NH <sub>4</sub> OH 23	Fe/OH/2+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 24



Rys.3. Zestwienie wyników badań rentgenostrukturalnych metawodorotlenków żelaza typu  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ -FeOOH oraz produktów ich temperatururowych przemian

Tabela 2. Wyniki badań powierzchni i struktury porowatej meta-wodorotlenków żelaza

Preparat	Powierzchnia właściwa $S \text{ m}^2\text{g}^{-1}$	Powierzchnia właściwa porów $S_p \text{ m}^2\text{g}^{-1}$	Całkowita objętość porów $V_p \text{ cm}^3/\text{g}$	Maksymalny promień porów $R \text{ \AA}$
-FeOOH	65,4	62,3	1,0075	187; 12500
- 300	108,1	64,6	1,2376	113; 14740
- 400	62,5	68,3	1,2709	160; 15970
- 500	60,8	58,0	1,3590	197; 15980
- 600	16,5	44,6	1,2328	221; 14800
B-FeOOH	81,9	32,9	0,5972	94; 12500; 37500
B- 300	83,4	40,2	0,6822	19300
B -400	59,4	51,0	0,7278	10600
B- 500	38,2	40,6	0,7443	165; 13740
B- 600	29,7	29,2	0,7171	220; 13270
-FeOOH	47,8	45,9	0,9193	250; 12500 37500
- 300	114,5	46,7	1,0703	183; 16620
- 400	107,8	43,3	1,0576	199; 15170
- 500	70,4	38,9	1,0993	225; 16840
- 600	38,5	30,0	1,0590	459; 17440
-FeOOH	49,8	36,7	0,9019	742; 12500 9406
- 300	75,9	36,6	0,8128	
- 400	63,6	38,9	0,8766	180; 14530
- 500	25,5	44,0	0,9305	180; 15430
- 600	25,2	33,2	0,7507	202; 14450

W produktach prażenia  $\gamma$ -FeOOH, jak wiadomo [30], w temperaturze około 573 K /300°C/ tworzy się układ dwufazowy, złożony w przeważającej ilości z fazy  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz załączków fazy  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. W niższych temperaturach zaobserwować można stosunkowo duże rozmycie linii rentgenowskich, świadczące o silnym rozdrobnieniu tlenków.

W miarę wzrostu temperatury prażenia faza  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stopniowo zanika i zaczyna pojawiać się sam hematyt / $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/. W temperaturze powyżej 673 K /400°C/ intensywność linii pochodzących od fazy  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zaczyna stopniowo zanikać. Szczegółowa identyfikacja faz powstających w produktach prażenia metawodorotlenków żelaza typu  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  i  $\delta$  nie jest głównym celem tej pracy i zostanie zamieszczona w jednym z następnych artykułów [31]. Warto wspomnieć, że problemy te są aktualnie szczegółowo badane przez liczne laboratoria wyspecjalizowane w badaniu struktury ciał stałych [32-35].

W przedstawionej pracy interesowały nas przede wszystkim najważniejsze parametry metawodorotlenków żelaza oraz produktów ich temperaturowych przemian, takie jak wielkość powierzchni oraz struktura mezo i makro-porów.

Odpowiednie zmiany powierzchni właściwej /S/, powierzchni porów /Sp/, objętości porów /Vp/ i promieni porów / $\bar{r}_a$ / wywołane prażeniem metawodorotlenków żelaza do temperatury 600°C zestawiono w tabeli 2.

Jak wynika z tych badań, we wszystkich czterech grupach, maksymalną powierzchnię właściwą wyznaczoną metodą dysorpcji cieplnej argonem posiadają metawodorotlenki wyprażone w temperaturze 573 K /300°C/. Preparaty te są ponadto interesujące również ze względu na swoje najlepsze właściwości katalityczne [29]. W miarę wzrostu temperatury prażenia obserwuje się spadek powierzchni właściwej w każdej grupie metawodorotlenku, przy czym skok ten jest największy w preparatach typu  $\alpha$ -FeOOH i  $\gamma$ -FeOOH wyprażonych w temperaturach powyżej 773 K /500°C/ oraz w preparatach  $\beta$ -FeOOH i  $\delta$ -FeOOH wyprażonych w temperaturach powyżej 673 K /400°C/. Wynika z tego, że powierzchnie metawodorotlenków typu  $\delta$  i  $\beta$  są bardziej odporne na proces spiekania w porównaniu z odpowiednimi preparatami typu  $\delta$  i  $\beta$ .



Podobnie, w omawianych wcześniej badaniach rentgenostrukturalnych, w przypadku preparatów serii  $\beta$  i  $\delta$  faza hematytu pojawiła się w znacznie niższych temperaturach w porównaniu z odpowiednimi preparatami typu  $\alpha$  i  $\gamma$ . Ta zróżnicowana powierzchnia właściwa metawodorotlenków i produktów ich temperaturowych przemian rzuca rzecz zrozumiała nie tylko na ich właściwości chemisorpcyjne, katalityczne ale także na właściwości i szybkość powstawania warstw ochronnych czy kryjących w procesie korozji [4, 5, 29]. Najniższą powierzchnię właściwą /15,6 m<sup>2</sup>/g/ posiada  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> otrzymany przez wyprażenie  $\alpha$ -FeOOH w temperaturze 873 K /600°C/.

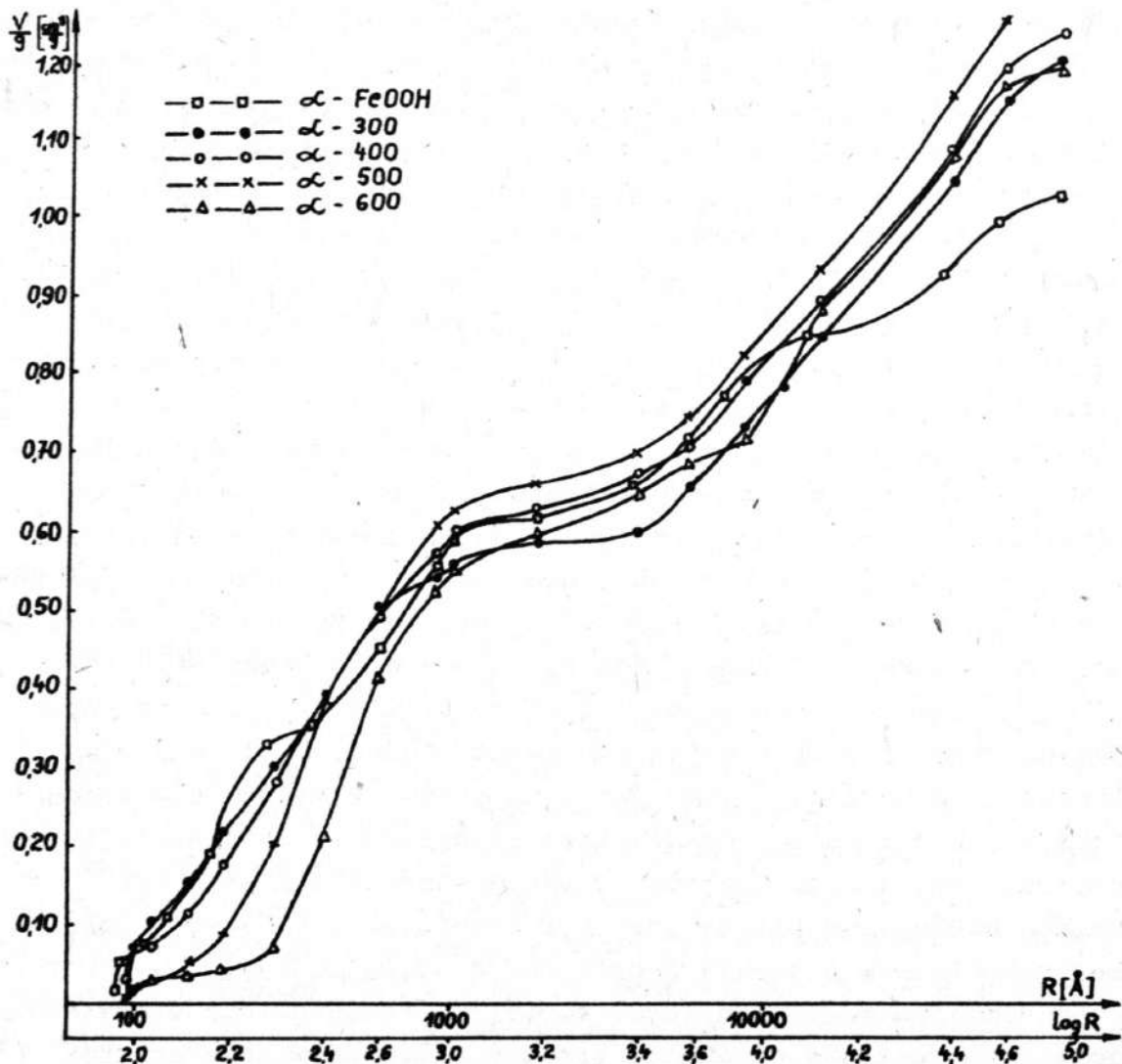
Największą powierzchnię właściwą porów /Sp/ posiadają metawodorotlenki typu  $\alpha$ , a w następnej kolejności preparaty typu  $\mu$ -FeOOH,  $\beta$ -FeOOH a najmniejszą metawodorotlenki typu  $\delta$ -FeOOH. Na uwagę zasługuje przy tym fakt, że w ramach badanych wodorotlenków największą powierzchnię właściwą porów posiadają preparaty wyprażone w temperaturze 673 K.

Całkowita objętość porów natomiast rośnie w miarę ogrzewania do temperatury prażenia równej 773 K /500°C/. Obydwa te fakty wiążemy z występującym równocześnie procesem utraty grup hydroksylowych, który sprzyja rozwojowi struktury porowatej wewnątrz aglomeratów, utworzonych z cząstek metawodorotlenków żelaza. Te skomplikowane przemiany łącznie z procesem krystalizacji hematytu jakie towarzyszą prażeniu metawodorotlenków tłumaczą spadek powierzchni właściwej w preparatach wyprażonych powyżej temperatury 573 K /300°C/, wzrost objętości porów w preparatach wyprażonych do temperatury 773 K /500°C/ i równoczesny wzrost powierzchni porów obserwowany w preparatach wyprażonych do temperatury 673 K /400°C/. Świadczy to również o tym, że struktura porowata metawodorotlenków oraz produktów ich temperaturowych przemian jest utworzona co najmniej przez dwa typy porów, a mianowicie przez frakcje mikro i mezoporów wrażliwe na spiekanie oraz frakcje makroporów, stosunkowo odporną do temperatury 873 K /600°C/. Frakcję mikroporów należy przy tym traktować jako obszar porów tworzących się w procesie dehydratacji [3, 19, 20, 29].

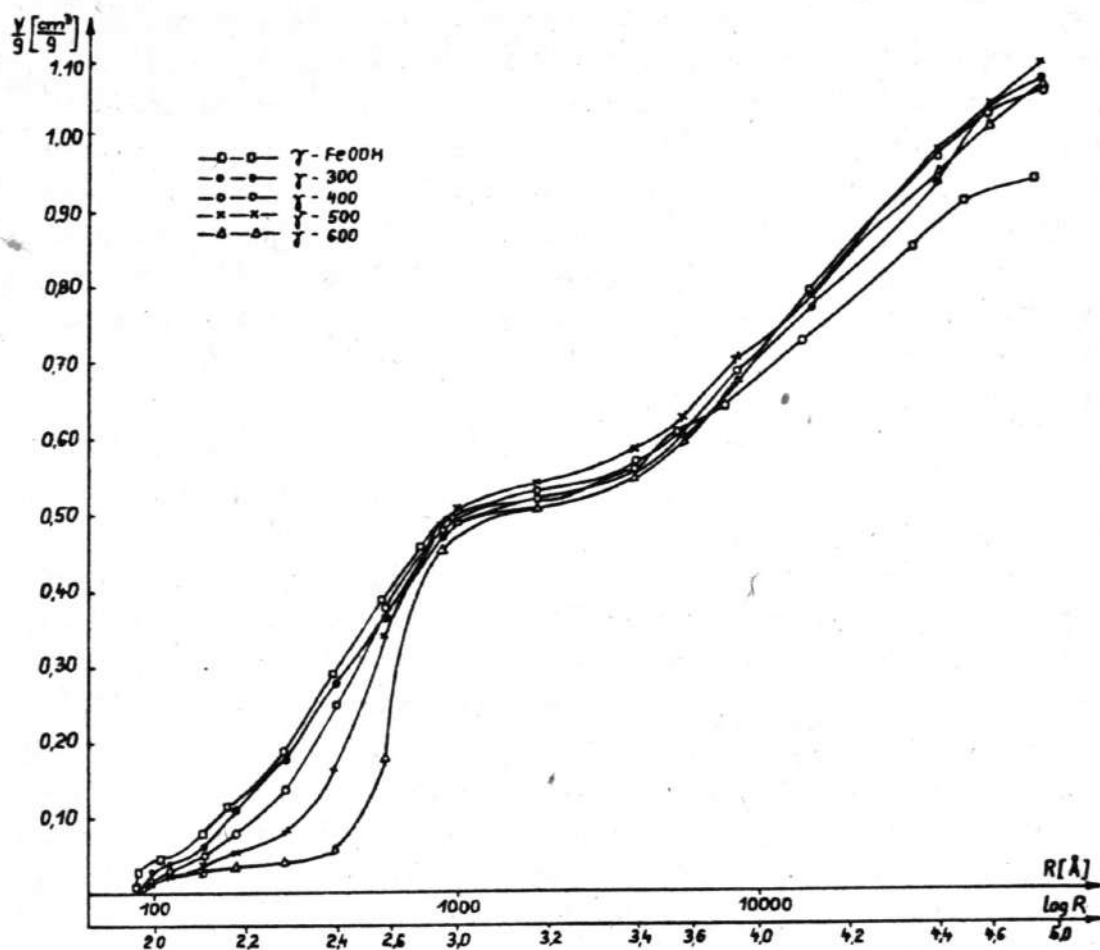
Na krzywych całkowitych /rys. 4, 5, 6, 7/ przedstawiono odpowiednie zmiany rozkładu objętości porów w zależności od promieni, dla metawodorotlenków żelaza i produktów ich prażenia do temperatury 873 K /600°C/. Na podstawie kształtu krzywych i charakteru

ich przebiegu można zaobserwować duże podobieństwa w grupie metawodorotlenków serii  $\alpha$  i  $\gamma$ -FeOOH oraz  $\beta$  i  $\delta$ -FeOOH.

W przypadku metawodorotlenków typu  $\alpha$  i  $\gamma$  /Rys.4 i 5/ obserwuje się duży stosunkowo wzrost objętości porów do promienia ok. 1000 Å, następnie występuje pewne zahamowanie narastania objętości do  $R =$  ok. 2500 Å i ponowny systematyczny wzrost do  $R =$  100000 Å. Jedynie preparaty otrzymane przez wyprażenie  $\alpha$ -FeOOH i  $\gamma$ -FeOOH w temperaturze 773 i 873 K /500 i 600°C/ wykazują początkowo słaby wzrost objętości porów, a potem nagły skok przy  $R$  równym odpowiednio ok. 200 Å i 250 Å.



Rys.4. Krzywe całkowite rozkładu objętości porów w zależności od promieni dla  $\alpha$ -FeOOH oraz produktów jego temp. przemian do 600°C



Rys.5. Krzywe całkowite rozkładu objętości porów w zależności od promieni dla  $\beta$ -FeOOH oraz produktów jego temperaturowych przemian do 600°C

Z kształtu krzywych całkowitych ilustrujących rozkład objętości porów w odniesieniu do preparatów serii  $\beta$ -FeOOH /Rys.6/ można również zaobserwować, po łagodnym wzroście objętości, obszar zahamowania przypadający na  $R =$  od ok. 1000 Å do  $R =$  ok. 3980 Å.

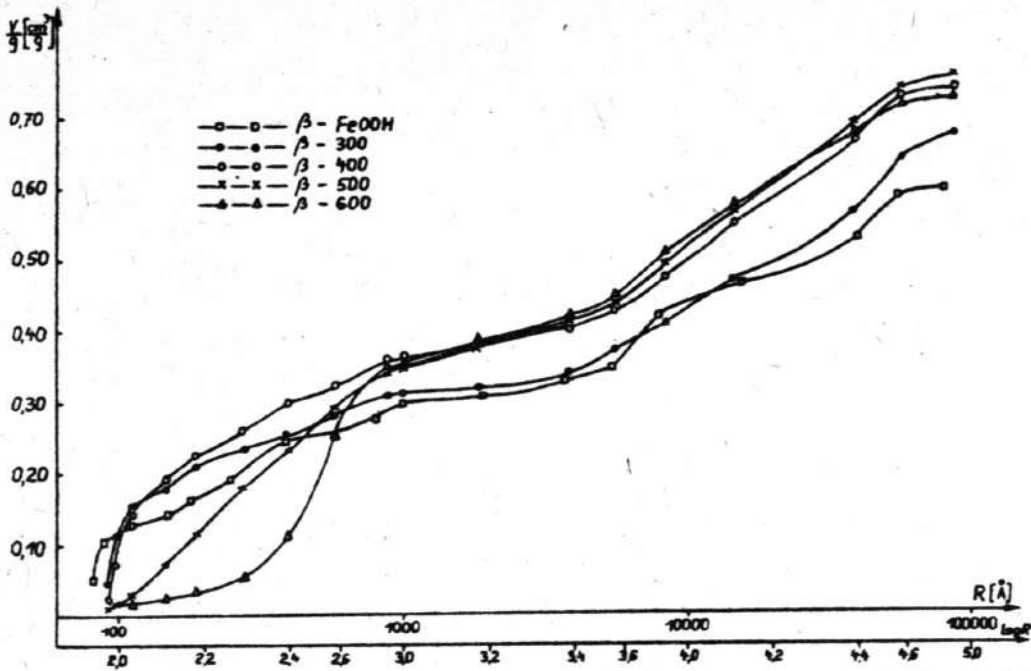
Zaznacza się ponadto większy wzrost objętości porów w całym obszarze w przypadku preparatu wyprażonego w temperaturze powyżej 573 K /300°C/. Jedyne preparat wyprażony w temperaturze 873 K /600°C/ nie wykazuje zmian w objętości porów do  $R = \text{ok.} 200 \text{ \AA}$ , lecz dopiero później zaobserwować można duży skok z 0,10 do 0,35  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Odpowiednio  $\delta$ -FeOOH /Rys.7/ wysuszony na powietrzu wykazuje największy wzrost objętości przy  $R = \text{ok.} 1000 \text{ \AA}$ , utrzymujący się w całym obszarze pomiarowym. W miarę prażenia powstają preparaty wykazujące równomierny lecz stosunkowo niewielki przyrost objętości porów w całym obszarze pomiarowym. Całkowita objętość porów metawodorotlenków typu  $\alpha$  i  $\gamma$  jest przy tym wyższa w porównaniu z odpowiednimi wartościami uzyskanymi dla preparatów typu  $\beta$  i  $\delta$ .

Z badań tych wynika, że we wszystkich metawodorotlenkach, rozkład porów w obszarze od 75-75000  $\text{\AA}$  nie jest równomierny. Łagodne nachylenie krzywych w przypadku preparatów serii  $\beta$  i  $\delta$ -FeOOH przemawia raczej za tym, że w całym tym obszarze, poza przedziałami stacjonarnymi, pory rozłożone są dość równomiernie. Nietypowa jest krzywa rozkładu objętości porów powietrznie suchego preparatu  $\delta$ -FeOOH, wykazująca gwałtowny wzrost przy  $R = 1000 \text{ \AA}$ . Prażenie metawodorotlenków wpływa w konsekwencji na zróżnicowanie przebiegu zmian krzywych rozkładu objętości porów większe w przypadku metawodorotlenków typu  $\delta$ -FeOOH a najmniejsze w przypadku  $\gamma$ -FeOOH, w którym występuje dodatkowa przemiana fazowa /  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ w temperaturze 573 K /300°C/.

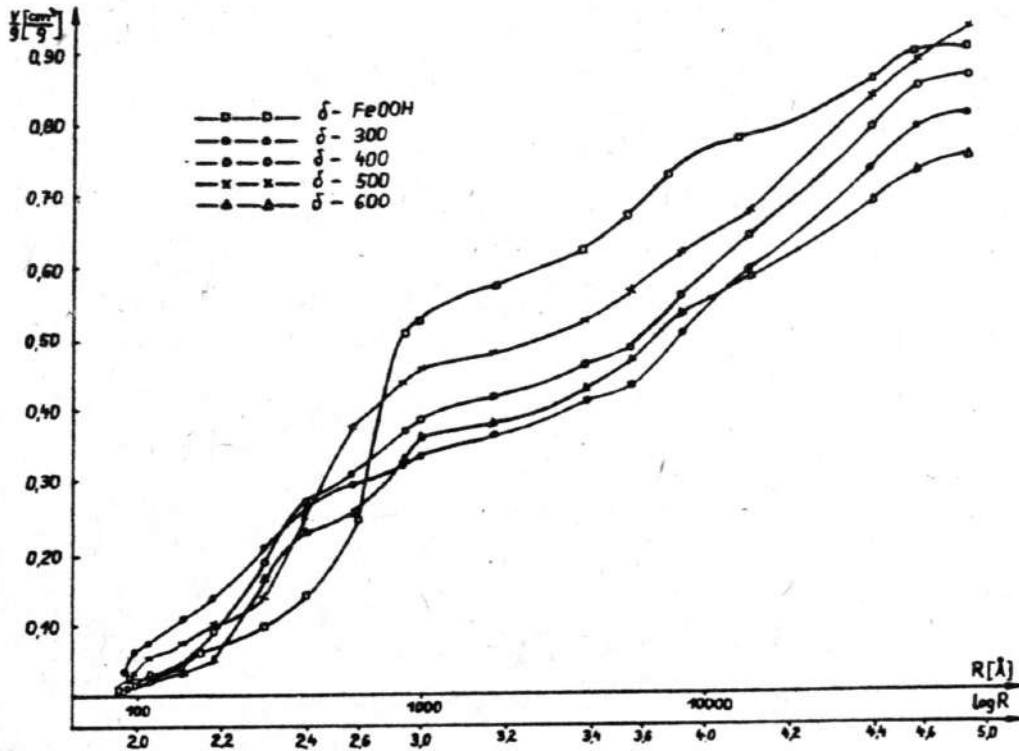
Problem jednorodności struktury porowatej metawodorotlenków jest bardziej czytelny na krzywych różniczkowych. Odpowiednie zmiany rozkładu objętości porów metawodorotlenków i produktów ich temperaturowych przemian od promieni zamieszczono na krzywych przedstawiających rozkład statystyczny /Rys.8-11/.

We wszystkich przypadkach z reguły obserwuje się dwa obszary maksimum charakterystyczne dla układów bidispersyjnych. Pierwsze maksimum zaznacza się najczęściej w przedziale o  $R$  od 100 do 300  $\text{\AA}$ , czyli w obszarze mezoporów, a drugie w przedziale o  $R$  mieszczącym się między 12500  $\text{\AA}$  a 15500  $\text{\AA}$ , czyli w obszarze makroporów.

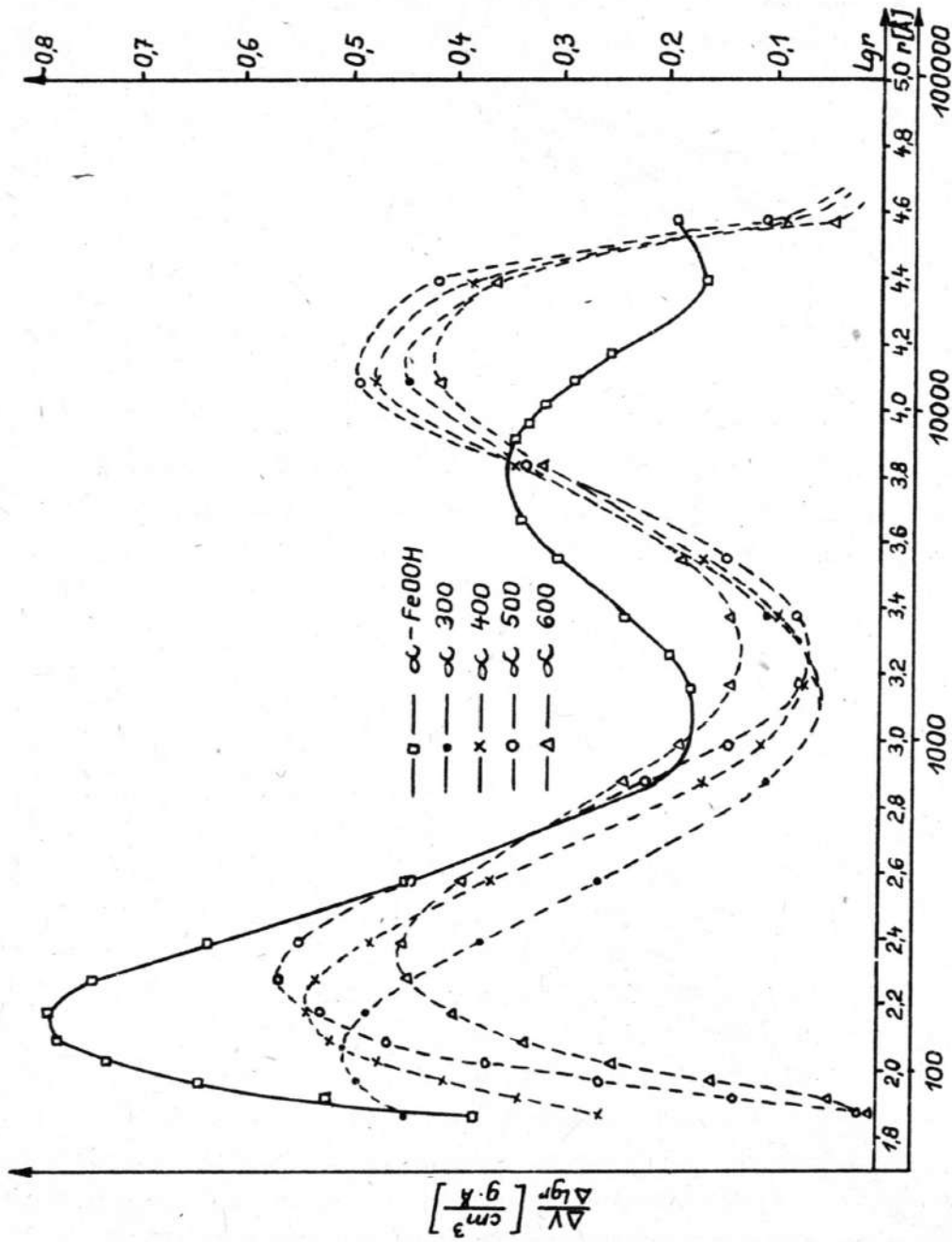




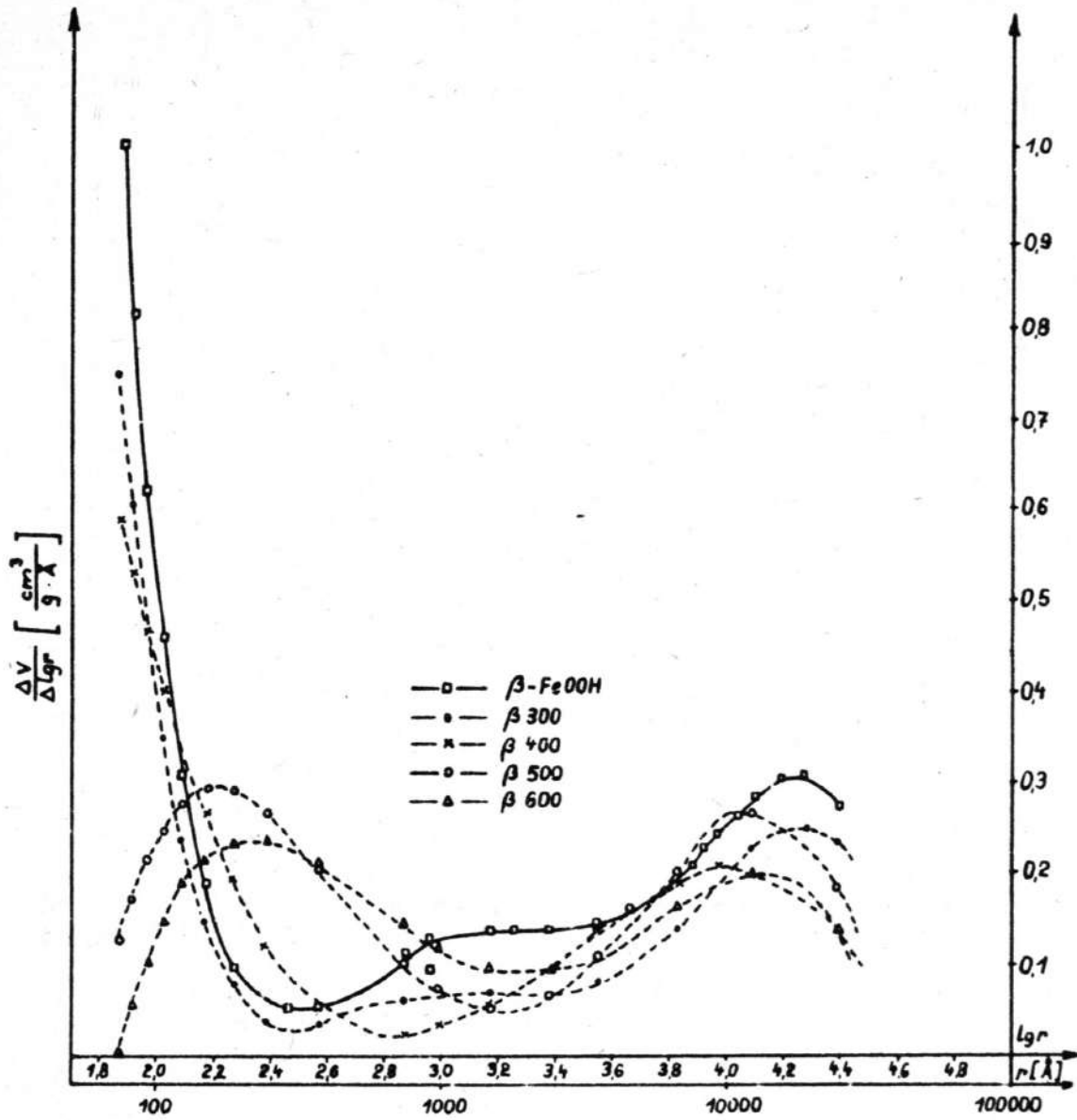
Rys.6. Krzywe całkowite rozkładu objętości porów w zależności od promieni dla  $\beta$ -FeOOH oraz produktów jego temperaturowych przemian do 600°C



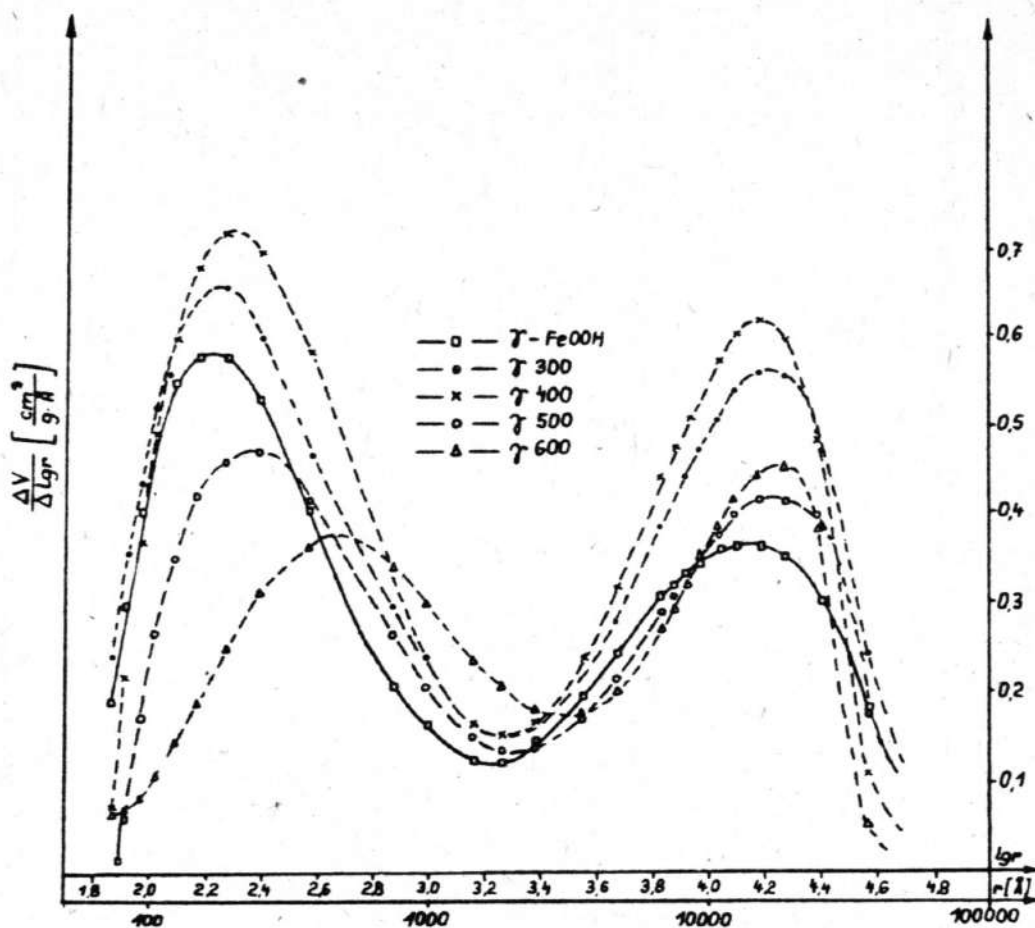
Rys.7. Krzywe całkowite rozkładu objętości porów w zależności od promieni dla  $\delta$ -FeOOH oraz produktów jego temperaturowych przemian do 600°C



Rys. 8. Krzywe różniczkowe rozkładu objętości porów w zależności od promieni dla FeOOH oraz produktów jego temperaturowych przemian do 600°C

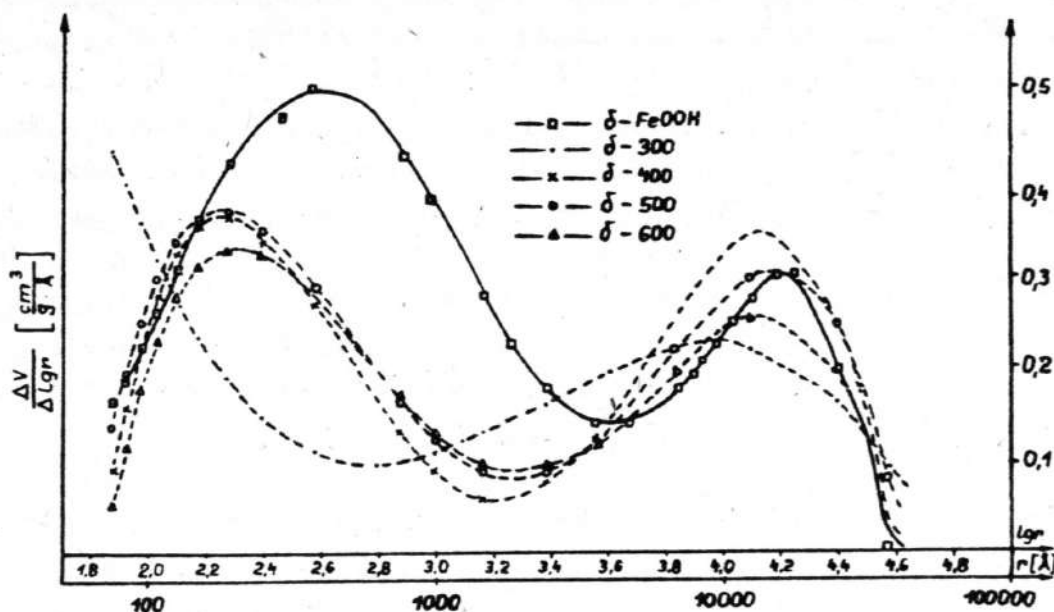


Rys.9. Krzywe różniczkowe rozkładu objętości porów w zależności od promieni dla  $\beta\text{-FeOOH}$  oraz produktów jego temperaturowych przemian do  $600^{\circ}\text{C}$



Rys.10. Krzywe różniczkowe rozkładu objętości porów w zależności od promieni dla  $\gamma\text{-FeOOH}$  oraz produktów jego temperaturowych przemian do  $600^{\circ}\text{C}$





Rys.11. Krzywe różniczkowe rozkładu objętości porów w zależności od promieni  $\delta$ -FeOOH oraz produktów jego temperaturowych przemian do 600°C

Do wyjątku należą metawodorotlenki typu  $\beta$  i  $\delta$  wyprażone w temperaturze 300°C oraz powietrznie suchy  $\beta$ -FeOOH, które wykazują minimum objętości porów występujące od  $R = \text{ok.} 250 \text{ \AA}$  do  $R = \text{ok.} 400 \text{ \AA}$ . Proces prażenia wywiera nieznaczny wpływ na przesunięcie odpowiednich maksimów promieni porów i na obniżenie ich objętości. Przesunięcia te związane z dehydratacją i z powstawaniem fazy hemetytu, rzutującej na różne rozmiary i rozmieszczenie mezo- lub makroporów. Na tych przykładach widać również, że większą objętość w obydwu zakresach maksimów porów posiadają metawodorotlenki typu  $\alpha$  i  $\gamma$ , w porównaniu z preparatami typu  $\beta$  i  $\delta$ . Prażenie preparatów w temperaturach od 573 - 873 K / 300° do 600°C nie wywiera większego wpływu na statystyczny rozkład objętości porów w metawodorotlenkach typu  $\alpha$  i  $\gamma$ . Najogólniej rzecz biorąc, na obróbkę termiczną najwrażliwsze są preparaty serii  $\beta$ . Interesująca jest przy tym stosunkowo wysoka odporność termiczna metawodorotlenków typu  $\delta$  prażonych w obszarze temperatury

573 - 873 K /300 - 600°C/. Wiąże się to niewątpliwie z przejściem fazy  $\delta$ -FeOOH najpierw w  $\alpha$ -FeOOH a dalej w  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, którego mechanizm powyżej temperatury 423 K /150°C/ jest podobny do kalcynacji  $\alpha$ -FeOOH.

Interesujące wydawało się porównanie wyników badań struktury porowatej z morfologią powierzchni, obserwowaną na zdjęciach elektronomikroskopowych. Już z pobieżnej oceny tych zdjęć, dokonanej na przykładzie preparatów wyprażonych w 573 K /300°C/ fot. a, b, c i d/ widać, że metawodorotlenki typu  $\alpha$  /fot. a/ posiadają bardzo podobny kształt aglomeratów do odpowiednich preparatów typu  $\gamma$  /fot. b/. Podobnie można zauważyć pewne podobieństwo w grupie metawodorotlenków typu  $\beta$  i  $\delta$  /fot. b i c/.

Wszystkie cztery odmiany morfologiczne metawodorotlenków, wyprażone w 573 K /300°C/ charakteryzują się zróżnicowanymi rozmiarami cząstek i odmienną tendencją, do zbrylania się. Produkty prażenia  $\alpha$  i  $\gamma$ -FeOOH przypominają spulchnione twory iglaste, z niewielką liczbą cząstek należących do fazy hematytu, którą przedstawiono na oddzielnej fotografii /fot. e/. Odpowiednie preparaty typu  $\beta$  i  $\delta$  charakteryzuje duże podobieństwo do  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wyrażające się w zbrylonych cząstkach o wyokrąglonych kształtach. W miarę prażenia wzrasta jedynie ostrość obrazu ilustrującego kuliste lub płytkowe fazy  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Jak wynika z tych badań, metawodorotlenki żelaza typu  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  i  $\delta$ -FeOOH oraz produkty ich temperaturowych przemian do 873 K /600°C/ w badanym zakresie od 75 do 75000 Å, są typowymi układami bidispersyjnymi. Na podstawie krzywych różniczkowych rozkładu objętości porów oraz danych zawartych w tabelicy 2 można ustalić, że pierwszy obszar maksymalnych promieni porów mieści się w przedziale o R od ok. 100 Å do 300 Å czyli obejmuje mezopory, natomiast drugi obszar o maksymalnych promieniach porów leży w przedziale o R od ok. 12500 Å do ok. 15500 Å i swym zasięgiem obejmuje makropory. Równocześnie na podstawie uzyskanych wyników oraz doniesień literaturowych [3, 19, 20] dochodzimy do przekonania, że wszystkie metawodorotlenki i produkty ich temperaturowych przemian do 873 K /600°C/ posiadają pory poza obszarem pomiarowym porozymetru, w tym mezo- i makropory występujące poniżej 100 Å.

Wznosząca się przy promieniach mniejszych od 100 Å krzywa różniczkowa rozkładu objętości porów w zależności od promieni w preparatach serii  $\beta$ -FeOOH /do temperatury prażenia 773 K /500°C/, świadczy, wbrew opinii innych badaczy [20] o dużym udziale mikroporów. Podobnie, w przypadku  $\delta$ -FeOOH wyprażonego w temperaturze 573 K /300°C/ wzrastająca krzywa przy promieniach mniejszych od 100 Å, wskazuje na duży udział mikroporów.

Wykazano ponadto, że w miarę prażenia metawodorotlenków, największą powierzchnię właściwą uzyskują preparaty wyprażone w 573 K /300°C/, maksymalną powierzchnię właściwą porów - preparaty wyprażone w 673 K /400°C/, a optymalną objętość porów - preparaty wyprażone w 773 K /500°C/. Fakty te wiążemy z występującym równocześnie procesem dehydratacji i krystalizacji fazy  $\alpha$ -tlenku oraz strukturą, stopniem rozdrobnienia i różną budową miceli i metawodorotlenków żelaza [2].

Wyniki badań teksturalnych wskazują na istnienie dużego podobieństwa pomiędzy metawodorotlenkami typu  $\alpha$  i  $\gamma$  oraz  $\beta$  i  $\delta$  FeOOH. Dotyczy to również produktów ich temperaturowych przemian obserwowanych do 600°C.

Biorąc pod uwagę powierzchnię i całkowitą objętość porów można oczekiwać, że grubość i szybkość narastania warstw korozyjnych będzie większa w tych warunkach fizyko-chemicznych, w których powstawać będzie faza  $\alpha$ -FeOOH lub  $\gamma$ -FeOOH. Narastanie warstw w tych przypadkach będzie ułatwione chociażby łatwiejszym transportem tlenu lub jonów do powierzchni metalu. Wyniki tych badań mogą być brane pod uwagę również przy wykorzystaniu metawodorotlenków żelaza w charakterze katalizatorów, pigmentów lub adsorbentów, zwłaszcza wówczas, gdy ważną rolę w procesie stosowania odgrywać będzie powierzchnia, objętość porów i maksymalne promienie porów.

#### LITERATURA

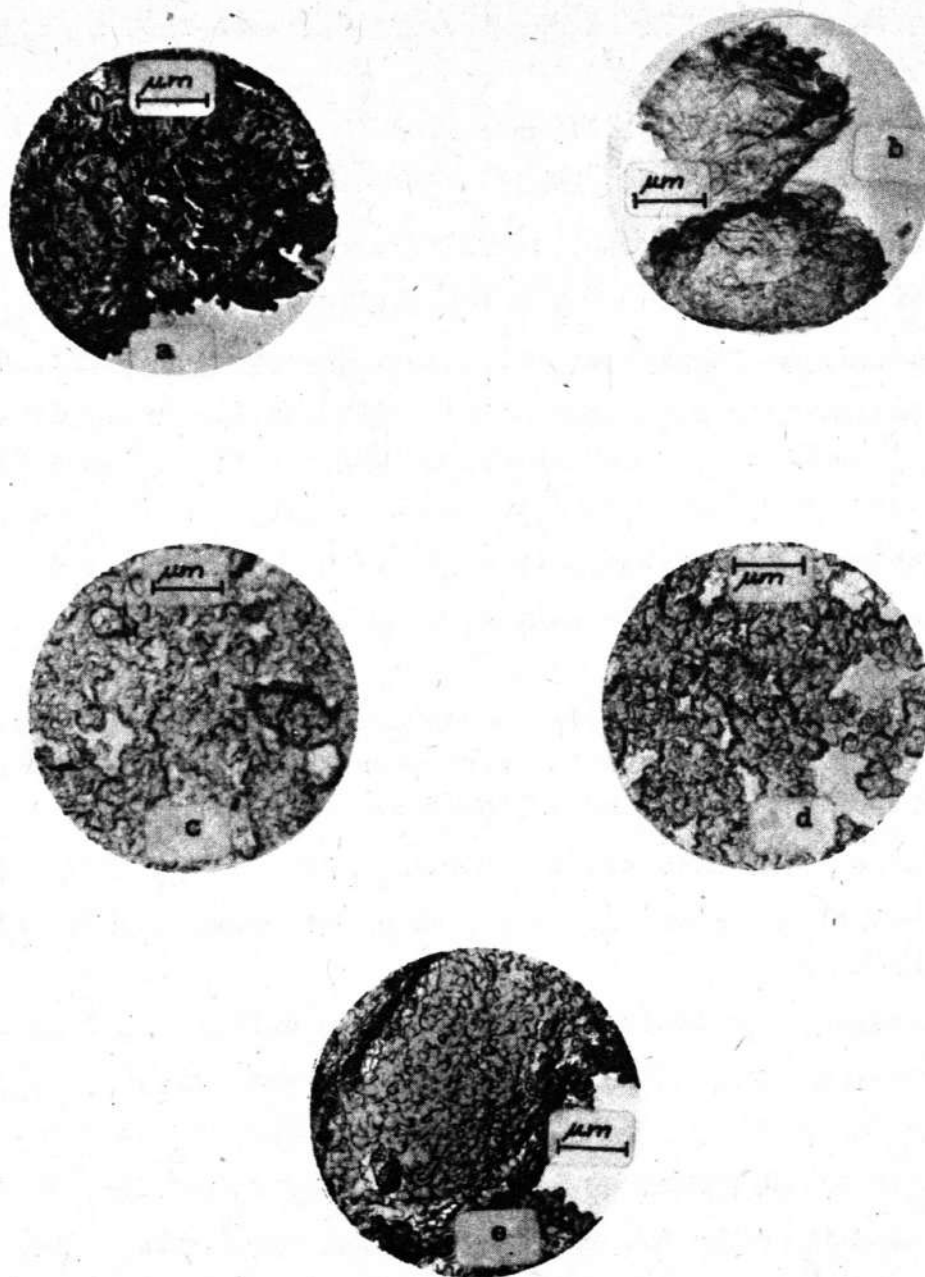
[1] de Boer J.H., Lippens B.C., Catal J., 3, 38, 44 /1964/; 4, 319 /1965/

[2] Domka F., Binek A., Ochrona przed korozją, XXII/1/, 19 /1979/

- [3] Nagao M., Yokota Y., Morimoto T., Bull.Chem.Soc.Japan, 51/8/  
2434 /1978/
- [4] Domka F., Łaniecki M., Surface Technology, 7, 217 /1978/
- [5] Domka F., Łaniecki M., Surface Technology, 5, 303 /1977/
- [6] Von Unger K., Angew.Chem., 84/8/, 331 /1972/  
Koordinacjonnyj Centr Stran.Czlenow CEW po Problemie "Razra-  
botka nowych promyszlennych katalizatorow i ułuczszeniye ka-  
czestwa katalizatorow, primienjejemych w promyszlennosti".  
Metodika opredeljenja poristoj struktury katalizatorow i ab-  
sorbentow. Wypusk 10, Nowosybirsk 1979.
- [7] Siedlewski J., Wiadomości Chem., 17, 451 /1963/
- [8] Cranston R.W., Inkley F.A., Adv.in Catalysis, 2, 143 /1957/
- [9] de Boer J.H., The Structure and Properties of Porons Materials  
Eds.D.H. Everett and F.S.Stone, London 1958 s.68-94
- [10] Bohra J.N., John P.T., Joglekar G.D., J.Sci.Ind. Research, 30,  
444 /1971/
- [11] Scholten J.J.F., Beers A.M., Kiel A.M., J.Catalysis, 36, 23  
/1975/
- [12] de Wit L.A., Scholten J.J.F., Catalysis J., 36, 30 /1975/,  
36, 36 /1975/
- [13] Zwietering P., "Structure and Properties of Porous Materials",  
Butterworth, Sci.Publications, London 1958
- [14] Washburn E.W., Proc.Natl.Acad.Sci.U.S., 7, 115 /1921/
- [15] Washburn E.W., Bunting E.W., J.Amer.Ceram.Soc., 4, 983 /1922/
- [16] Iuhola A.I., Wåg E.O., J.Amer.Chem.Soc., 71, 2078 /1949/
- [17] Iouner L.G., Barrett E.P., Skold R., J.Amer.Chem.Soc., 73,  
3155 /1951/
- [18] Guyer A., Böhlen B., Guyer A., Helv.Chim.Acts, 42, 2103  
/1959/
- [19] Baird T., Fryer J.R., Galbraith S.T., NINTH Inter.Congress on  
Electron Microscopy, Toronto 1978, VOL 1

- [20] Galbraith S.T., Baird T., Fryer J.R., Acta Cryst., A35, 197 /1979/
- [21] Krause A., Torno H., Z.anorg.allg.Chem., 211, 97 /1933/
- [22] Mackay A.D., Mineral.Mag., 32, 545 /1960/
- [23] Krause A., Patent PRL, 34471 /1951/
- [24] Glemser O., Gwinner E., Z.anorg.allg.Chem., 240, 163 /1939/
- [25] Nelson F.M., Eggertsen F.T., Anal.Chem., 30, 1387 /1958/
- [26] Broekhoff I.C.P., Luisen B.G., Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts, Ch.I.p.p 1-59 Academic Press, London 1970
- [27] Rootare H.M., J.Phys.Chem., 71, 2733 /1967/
- [28] Schieber M.M., Experimental Magnetochemistry, Vol 8.Amsterdam 1967 s.158
- [29] Domka F., Własności fizyko-chemiczne i katalityczne produktów temperaturowych przemian wodorotlenków i tlenowodorotlenków żelaza. Wyd. UAM, Serie Chemia Nr 17, Poznań 1975
- [30] Krause A., Krzyżański S., Roczniki Chemii, 14, 504 /1934/
- [31] Domka F., Basińska A., - Rozprawa doktorska /wyniki nie publikowane/
- [32] Bohnsack, VGB Kraftwerkstechnik, 53, 6282, oraz 7, 472 /1973/
- [33] Galbrith S.T., Baird T., Fryer J.R., Acta Cryst., A35, 197 /1979/
- [34] Giovanoli R., Brüttsch R., Thermochimica Acta, 13, 15 /1975/
- [35] Hamada S., Kume K., Bull.Chem.Soc., Japan, 50, 1635 /1977/





Fot. Zdjęcia elektronomikroskopowe preparatów otrzymanych przez wyprażanie metawodorotlenków w 300°C / a -  $\alpha$  - FeOOH  
b -  $\delta$  - FeOOH, c -  $\beta$  - FeOOH, d -  $\gamma$  - FeOOH, e -  $\alpha$  - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·/

ПОВЕРХНОСТЬ И ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА МЕТАГИДРООКИСЕЙ ЖЕЛЕЗА,  
А ТАКЖЕ ПРОДУКТОВ ИХ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПЕРЕМЕН

Содержание

Исследовано здесь переменны поверхности и пористой структуры метагидроокисей железа типа:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  - Fe OOH, а также продуктов их температурных перемен /до 600° Ц/.

Указано, что исследованные препараты являются типичными двудисперсионными системами, которые имеют два пространства максимальных объёмов порей.

Первый из них охватывает мезопоры с R от 100 до 300 Å, зато второй макропоры с R от 12500 до 15500 Å.

Кроме того указано, что самую большую свойственную поверхность имеют препараты выражены в 300° Ц, максимальную поверхность порей препараты выражены в 400° Ц, зато оптимальный объём порей препараты выражены в 500° Ц.

Из исследований вытекает тоже существования большого сходства между метагидроокисями и продуктами их температурных перемен типа:  $\alpha$  и  $\gamma$ , а также  $\beta$  и  $\delta$ .

Наблюдаемое явление толковано одновременно выступающим процессом дегидратации, кристаллизации фазы - окиси, а также степенью раздробления и разным строем мицелл метагидроокисей железа.

THE SURFACE AND THE POROUS STRUCTURE OF IRON METAHYDROXIDES AND THEIR HIGH-TEMPERATURE DERIVATIVES

Summary

Changes in the surface and the porous structure of iron metahydroxides of the type  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ -FeOOH and the products derived from them at high temperatures /up to 600°C/ were studied. It was shown that these compounds are typical bidispersional systems with two areas of maximum pore volume. The first includes mesopores of  $R=100-300 \text{ \AA}$ , the second, macropores of  $R=12500-15500 \text{ \AA}$ . It was also shown that compounds roasted at 300°C have the greatest specific surface area, those roasted at 400°C have maximum pore surface area, while those roasted at 500°C have optimal pore volume.

These studies have also demonstrated great similarity between the metahydroxides and the high-temperature derivatives of types  $\alpha$  and  $\gamma$ , and types  $\beta$  and  $\delta$ . This is explained by simultaneous dehydration, phase crystallisation of the  $\alpha$ -oxide, the degree of disintegration and the varying micelle structure of iron metahydroxides.