

УДК 546.76.54:541.8.54

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Э. В. ДЕГТЯРЕВА, Б. Г. АЛАПИН, С. В. ЛЫСАК,
П. П. КРИВОРУЧКО, Н. В. ГУЛЬКО

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СПЕКАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ TiO_2 В Cr_2O_3

(Представлено академиком Н. В. Беловым 26 III 1975)

Изучение твердофазных взаимодействий окиси хрома с TiO_2 представляет интерес как с точки зрения технологии хромокислых огнеупоров, где окись титана используется как спекающая добавка ⁽¹⁾, так и в связи с влиянием ионов титана на электрические свойства Cr_2O_3 ⁽²⁾. Тем не менее, данные о твердых растворах TiO_2 в Cr_2O_3 очень ограничены, а соответствующая область растворимости на известных диаграммах состояния вообще отсутствует ^(4, 5).

В настоящей работе исследованы высокотемпературные взаимодействия между Cr_2O_3 и TiO_2 в интервале концентраций TiO_2 0,5–50 мол. % и

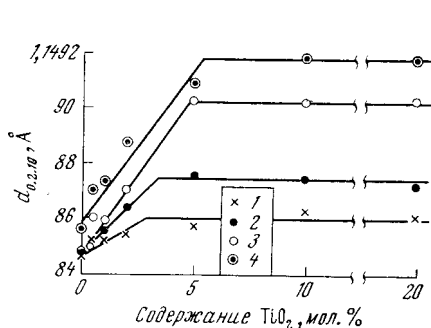


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость межплоскостных расстояний Cr_2O_3 от количества введенной двуокиси титана при температурах: 1 – 1300; 2 – 1500; 3 – 1700; 4 – 1900° С

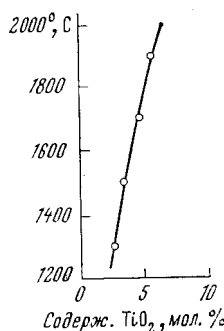


Рис. 2

Рис. 2. Участок диаграммы состояния системы Cr_2O_3 – TiO_2

температур 1300–1900° С и влияние окиси титана на спекание Cr_2O_3 . Исходные составы были приготовлены из окислов квалификации ч.д.а. методом сухого смешения и обожжены в криптоловой печи с последующей закалкой в воде. Рентгенофазовый анализ выполнен с помощью установки ДРОН-0,5 (излучение $\text{Cr K}\alpha$). О твердофазной растворимости судили по изменению межплоскостного расстояния (02.10) решетки Cr_2O_3 , которое определяли по методу обратной съемки с относительной ошибкой $\pm 3\text{--}4 \cdot 10^{-5}$ Å. И.к. спектры поглощения получены на спектрофотометре ИКС-14 в области призм KBr и NaCl.

На рис. 1 изображены концентрационные зависимости межплоскостных расстояний (02.10) при различных температурах. Ход кривых указывает на растворимость ионов титана в решетке окиси хрома, предел которой определяется изломом зависимости при условии полной и равномерной растворимости второй фазы в решетке матрицы. По данным микроскопического исследования, в образцах, параметры решетки которых лежат на

восходящих участках графиков рис. 1, окись титана отсутствует или наблюдаются ее следы. Некоторая неравномерность окраски зерен Cr_2O_3 свидетельствует о недостаточной однородности раствора, которая, однако, еще не приводит к размытию рентгеновских линий на больших углах. Изложенное дает основание использовать данные рис. 1 для построения кривой ограниченной растворимости на диаграмме состояния $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$ в исследованном интервале температур и составов. Как видно из графика рис. 2, предельная концентрация раствора возрастает от 2–3 мол. % при 1300° С до 5–6 мол. % при 1900° С.

Таблица 1

Межплоскостные расстояния и относительные интенсивности линий титанатов хрома ($\lambda\text{—CrK}\alpha$)

Cr_2TiO_5				$\text{Cr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$			
наши данные		данные (°)		наши данные		данные (°)	
d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I
4,64	80	4,62	80				
4,40	10	4,38	30	4,24	75	4,27	30
3,28	100	3,25	80	3,34	100	3,36	100
				3,13	15		
2,86	90	2,84	70	2,85	65	2,86	100
2,62	65	2,60	100	2,68	65	2,69	100
				2,58	15		
2,48	35	2,47	50	2,49	25	2,49	100
2,42	35	2,41	50	2,42	35	2,42	60
2,312	30	2,30	30	2,312	10		
2,205	50	2,18	70	2,189	40	2,18	60
2,098	25			2,103	25		
1,987	65	1,97	50	2,001	15	1,99	30
				1,828	10		
1,734	30						
1,704	50	1,689	50	1,712	30	1,706	60
				1,692	50	1,686	60
				1,648	25		
1,627	55	1,605	80	1,631	50		
				1,506	50		
				1,474	20		
1,429	15			1,425	30		
				1,386	35		
1,364	40			1,374	55		

Выше предела растворимости в образцах, наряду с твердым раствором, наблюдаются оранжево-бурые зерна второй фазы с высоким показателем двулучепреломления ($>2,40$). Рентгенографически эти включения идентифицируются как соединение Cr_2TiO_5 или как смесь этой фазы с $\text{Cr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. В работе (°) было высказано мнение о том, что титанат хрома может существовать лишь в присутствии 1–2% Al_2O_3 , однако в наших образцах содержание примесей не превышало 0,3%. Обращает на себя внимание сходство рентгенограмм титаната и дититаната хрома (см. табл. 1), что, вероятно, отражает близость их кристаллического строения.

При синтезе Cr_2TiO_5 из эквимольной смеси составляющих окислов при 1700° С с последующей закалкой была получена трехфазная смесь, состоящая из Cr_2O_3 , Cr_2TiO_5 и $\text{Cr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ в сопоставимых количествах. По-видимому, состав продуктов взаимодействия Cr_2O_3 и TiO_2 определяется не только соотношением компонентов, но и температурой реакции.

При анализе дефектной структуры исследуемых твердых растворов авторы работ (2, 3) предполагали, что ионы титана сохраняют в растворе исходную валентность. Наши данные показывают, что, по крайней мере, часть ионов титана входит в раствор в трехвалентном состоянии. Во-пер-

вых, ион Ti^{3+} является хромофором, обуславливающим наблюдаемое потемнение зерен Cr_2O_3 при образовании твердого раствора. Во-вторых, из сравнения ионных радиусов Ti^{3+} , Ti^{4+} и Cr^{3+} (0,67, 0,57 и 0,62 Å, соответственно (7)) видно, что вхождение в раствор только ионов Ti^{4+} не должно приводить к увеличению параметров решетки *. Наконец, несовпадение наклонных участков графиков рис. 1 при разных температурах связано с различным относительным содержанием разновалентных ионов титана в растворе. С повышением температуры облегчается восстановление ионов

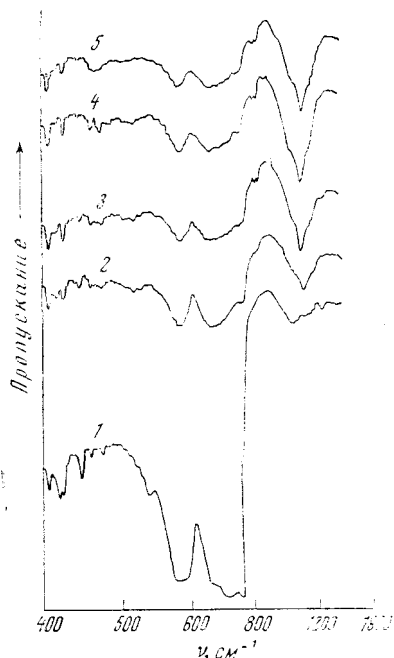


Рис. 3

Рис. 3. И. к. спектры поглощения Cr_2O_3 (1) и смесей Cr_2O_3 с TiO_2 в количестве 0,5 (2); 2 (3), 5 (4) и 20 (5) мол. % после обжига при $1700^\circ C$

Рис. 4. Зависимость кажущейся пористости образцов Cr_2O_3 от содержания TiO_2 после обжига при $1600^\circ C$ в атмосфере воздуха (а) и в восстановительной среде (б)

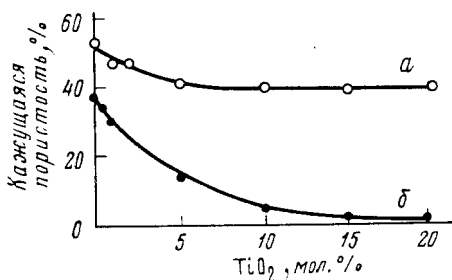
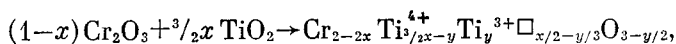


Рис. 4

титана до трехвалентного состояния, что и обуславливает увеличение значений $d_{(02,10)}$ при фиксированном составе. Различия же в уровне насыщения параметров решетки при разных температурах складываются как из разницы в общем содержании TiO_2 в растворе, так и из различий в соотношении концентраций разновалентных ионов титана, обусловленных температурой.

По данным рентгенометрии однозначно установить характер дефектной структуры кристалла невозможно. Однако тот факт, что Ti_2O_3 образует с окисью хрома непрерывный ряд твердых растворов (9), позволяет предположить, что ионы титана входят в решетку Cr_2O_3 по типу замещения (изоморфно). Тогда, по аналогии с твердыми растворами TiO_2 в Al_2O_3 (10), можно считать, что компенсация избыточной валентности иона Ti^{4+} осуществляется путем образования катионных вакансий в соответствии с реакцией



где y — доля ионов титана, изменивших валентность. (В этой записи не учтена собственная разупорядоченность Cr_2O_3 , величина которой мала по сравнению с концентрацией примесных дефектов (2).)

* Хотя степень ионности связи в Cr_2O_3 составляет ~60% (8), близость электроотрицательностей ионов хрома и титана оправдывает применение ионных радиусов при качественном анализе данных рентгенометрии.

Поскольку образование нестехиометрических вакансий является одним из наиболее сильных факторов, ограничивающих вхождение в решетку иновалентной примеси (¹¹), растворимость TiO_2 в Cr_2O_3 должна зависеть от парциального давления кислорода в среде, возрастая в восстановительных условиях вплоть до неограниченной, с одной стороны, и уменьшаясь вследствие распада раствора при низкотемпературном окислении, с другой (³).

Замещение $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+} (\text{Ti}^{3+})$ сопровождается изменением длин связей и энергий межионного взаимодействия. В еще большей степени этому способствует появление структурных вакансий. Поэтому образование твердого раствора приводит к заметному изменению их спектров поглощения окиси хрома (рис. 3): уже при добавлении 0,5 мол. % TiO_2 интенсивность главных полос в области $650\text{--}580\text{ см}^{-1}$ резко уменьшается, полоса при 537 см^{-1} исчезает, ослабевают поглощение и в более длинноволновой части спектра. Увеличение концентрации раствора приводит лишь к небольшому изменению глубины полос, поскольку при этом искажения незначительны в уже деформированной структуре. Введение в окись хрома ионов титана приводит к появлению новых колебательных мод связей $\text{Ti} - \text{O} - \text{Cr}$ и $\text{Ti} - \text{O}$, что находит отражение в спектре в появлении новых полос поглощения при $770, 790$ и 1090 см^{-1} , интенсивность которых увеличивается с ростом концентрации твердого раствора (рис. 3).

Образцы Cr_2O_3 чистые и с добавкой TiO_2 спекали при 1600°C в среде воздуха при парциальном давлении кислорода $P_{\text{O}_2} = 0,21$ атм и в восстановительной атмосфере при $P_{\text{O}_2} = 10^{-4}\text{--}10^{-6}$ атм. Как видно из рис. 4а, уменьшение кажущейся пористости наблюдается в среде воздуха при увеличении содержания TiO_2 вплоть до предела растворимости при указанной температуре (~ 5 мол. %). Полное спекание окиси хрома при этой температуре происходит лишь при $P_{\text{O}_2} = 10^{-11}\text{--}10^{-12}$ атм (¹²). В нашем случае получение плотного спека в условиях сравнительно высокого P_{O_2} связано с влиянием добавки TiO_2 , активирующее действие которой возрастает при увеличении ее содержания до $\sim 10\%$ мол. (рис. 4б). Отсюда также следует, что в восстановительных условиях, способствующих переходу $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$, растворимость титана в Cr_2O_3 действительно увеличивается.

Таким образом, спекающее действие TiO_2 может быть обусловлено как образованием твердого раствора с окисью хрома, так и возникновением в решетке Cr_2O_3 катионных вакансий, связанных с присутствием иновалентного иона. Концентрация и степень дефектности такого раствора определяются температурой и парциальным давлением кислорода в среде.

Украинский научно-исследовательский институт огнеупоров
Харьков

Поступило
24 II 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ T. J. Taylor, J. Canad. Ceram. Soc., v. 38, 47 (1969). ² К. Хауффе, Реакции в твердых телах и на их поверхности, т. 1, М., ИЛ, 1962. ³ W. A. Fischer, G. Lorentz, Zs. Phys. Chem. Frankfurt, B. 18, 265, 308 (1958). ⁴ Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский и др., Диаграммы состояния силикатных систем, т. 1, Л., «Наука», 1969. ⁵ Минералы, справочник, т. I, II, М., «Наука», 1974. ⁶ M. Hamelin, Bull. Soc. chim. France, № 11–12, 1421 (1957). ⁷ R. D. Shannon, C. T. Prewitt, Acta crystallogr., v. B25, 925 (1969). ⁸ С. С. Бацанов, Электроотрицательность элементов и химическая связь, Новосибирск, Изд. СО АН СССР, 1962. ⁹ П. В. Гельд, В. Г. Зубков, И. И. Матвеевко, ДАН, т. 199, 583 (1971). ¹⁰ J. J. Rasmussen, W. D. Kingery, J. Am. Ceram. Soc., v. 53, 436 (1970). ¹¹ Б. Я. Сухаревский, И. И. Вишневецкий и др., В сб. Физическая химия окислов, М., «Наука», 1971, стр. 106. ¹² P. D. Owhby, G. E. Youngquist, J. Am. Ceram. Soc., v. 55, 433 (1972).