

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

В. А. БРОН

**О РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ КОРУНДА**

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 19 VII 1951)

Кристаллическая решетка корунда ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) обладает большой прочностью и устойчивостью вследствие плотнейшей гексагональной упаковки ионов. В силу этого рекристаллизация корунда требует весьма высоких температур, порядка 1800—1900°, поскольку для развития процесса самодиффузии или обмена местами, обуславливающего рекристаллизацию в твердой фазе, необходимо преодолеть значительный энергетический барьер.

Работами Д. Н. Полубояринова с сотр. (1, 2) установлено, что процесс рекристаллизации может быть несколько ускорен при увеличении поверхностной энергии частиц глинозема. Д. С. Белянкин и Н. Е. Филоненко (3) показали, что заметное ускорение роста кристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  достигается при введении добавок  $\text{FeCl}_3$  или  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ .

Влияние добавок на рост кристаллов корунда связано с возникновением расплава, способствующего кристаллизации корунда из жидкой фазы, или же с образованием твердых растворов, что обуславливает изменение энергетического состояния (деформацию) кристаллической решетки при введении посторонних ионов.

Имеются данные об образовании твердых растворов глинозема с  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (4, 5). С последним глинозем образует непрерывный ряд твердых растворов (6).

Ближние значения ионных радиусов  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$  (разность ионных радиусов равна 12,3%) указывают на возможность значительной смешимости и даже образования непрерывного ряда твердых растворов в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ . В связи с этим нами изучалась рекристаллизация глинозема при введении в качестве добавки двуокиси титана.

Рентгенографическими исследованиями было установлено, что образование твердых растворов имеет место, начиная от температуры 1300°. При этом межплоскостное расстояние изменяется от 1,1472<sub>4</sub> Å для чистого корунда до 1,1473<sub>0</sub> Å при 1300° и 1,1473<sub>9</sub> Å при 1600° для твердого раствора, образующегося при введении 2%  $\text{TiO}_2$  (линия 13I в лучах хромового антикатада в камере ВНИИО-К4).

Определение размеров кристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  под микроскопом, произведенное в препаратах, изготовленных путем обжига брикетов тонкомолотого глинозема с добавкой 2% двуокиси титана (в качестве глиноземистого материала был применен технический глинозем с содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  99,4%), показало, что введение двуокиси титана обуславливает значительное увеличение скорости собирательной рекристаллизации глинозема (см. рис. 1).

Интенсивное развитие процесса рекристаллизации имеет место уже при температуре 1400°; при 1500—1600° кристаллы корунда увеличи-

ваются в 20—30 раз, а отдельные кристаллы достигают размера 120—130  $\mu$  (см. рис. 2 на вклейке к стр. 587).

Была также изучена рекристаллизация глинозема при введении некоторых титансодержащих минералов: ильменита  $\text{FeTiO}_3$ , дититаната магния  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  и ортотитаната магния  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ .

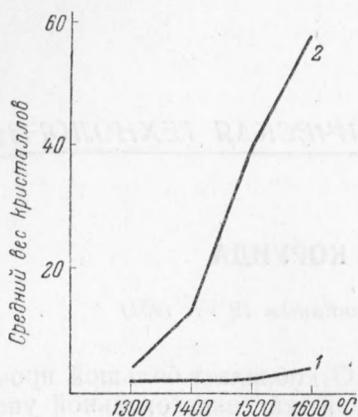


Рис. 1. Изменение размеров кристаллов корунда при введении двуокиси титана в зависимости от температуры обжига. 1—без добавок, 2—с добавкой 2%  $\text{TiO}_2$

Определение размеров кристаллов корунда в иммерсионных препаратах (см. табл. 1) показывает, что скорость рекристаллизации при введении титансодержащих минералов возрастает в следующей последовательности: ортотитанат магния— дититанат магния— ильменит—рутил.

В препаратах с добавкой ильменита после обжига при 1300—1400° кристаллы корунда имеют окраску от желтоватой до зеленоватой. После обжига при 1500° окраска исчезает, кристаллы корунда становятся бесцветными; одновременно наблюдаются тончайшие включения черного непрозрачного вещества, повидимому, магнетита, а также небольшие количества изотропной стекловатой фазы и отдельные просвечивающие красным цветом кристаллы гематита. При температуре 1600° количество магнетита увеличивается, кристаллы гематита полностью исчезают.

Изменения параметров кристаллической решетки корунда при введении титансодержащих добавок (см. табл. 2) позволяют констатировать различие в степени деформации решетки в зависимости от примененной добавки. Наибольшее изменение межплоскостного расстояния наблюдается при введении ортотитаната магния (см. рис. 3 на вклейке к стр. 587). Различие в степени деформации кристаллической решетки обусловлено тем, что при введении рутила и титанатов образуются твердые растворы различного типа.

При введении двуокиси титана замещение  $\text{Al}^{3+}$  на  $\text{Ti}^{4+}$  вызывает появление избыточной положительной валентности. В соответствии с требованиями электростатического равновесия необходимость компенсации получающегося избыточного положительного заряда определяет образование кристаллической решетки с вакантными местами (твердые растворы вычитания). Такая решетка имеет повышенную диффузионную способность и, следовательно, увеличивает собирательную рекристаллизацию глинозема. При введении двуокиси титана в виде ортотитаната магния имеет место образование твердого раствора замещения по схеме:

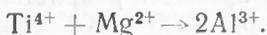


Таблица 1

Влияние титансодержащих добавок на рекристаллизацию глинозема (средн. размер кристаллов корунда в  $\mu$ )

Добавка	Температура обжига в °			
	1300	1400	1500	1600
Без добавок . . . . .	2	2	3	3
Ортотитанат магния . . . . .	3	3	5	10
Дититанат магния . . . . .	3	3	9	22
Ильменит . . . . .	3	6	25	46
Рутил . . . . .	4	13	40	56

Значительная разница в ионных радиусах  $Al^{3+}$  (0,57 Å) и  $Mg^{2+}$  (0,78 Å) обуславливает увеличение энергии активации и, следовательно, уменьшение скорости рекристаллизации (по сравнению с тем же процессом при введении двуокиси титана). При добавке  $MgTi_2O_5$  недостаток ионов магния обуславливает образование смешанного твердого раствора типов вычитания и замещения.

При введении ильменита некоторое замедление процесса рекристаллизации связано с тормозящим действием кристаллов магнетита и расплава, возникающего при температуре 1440°.

В связи с весьма эффективным действием титансодержащих добавок на рекристаллизацию глинозема были изучены процессы спекания глинозема при введении этих добавок. Было установлено, что интенсивность спекания симбатна скорости собирательной рекристаллизации, причем значительное спекание достигается уже в температурном интервале 1450—1600°.

Особенно эффективное спекание достигается в случае введения титансодержащих добавок в технический глинозем, прокаленный предварительно при 1400°. Пористость спеченного глинозема уже при 1500° составляет 1,9% и объемный вес 3,84.

Степень спекания и в данном случае хорошо координирует с собирательной рекристаллизацией (размер кристаллов корунда достигает 200  $\mu$ ) и деформацией кристаллической решетки, определяемой увеличением межплоскостного расстояния до 1,1476<sub>2</sub> Å.

Результаты исследования определяют возможность успешного технического приложения их в первую очередь для получения корунда методом спекания и изготовления плотных корундовых огнеупоров (с содержанием  $Al_2O_3$  до 95—97%) при доступных для широкой технической реализации температурах обжига порядка 1450—1550°.

Уральское отделение  
Всесоюзного научно-исследовательского  
института огнеупоров

Поступило  
2 VII 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Д. Н. Полубояринов и Е. С. Ершова, Тр. МХТИ им. Менделеева, **16**, 59 (1949). <sup>2</sup> Д. Н. Полубояринов и В. Л. Балкевич, Огнеупоры, **12**, 538 (1949). <sup>3</sup> Д. С. Белянкин и Н. Е. Филоненко, ДАН, **2**, 146 (1935). <sup>4</sup> Д. С. Белянкин, Н. А. Торопов и В. В. Лапин, Физико-химические системы силикатной технологии, 1949. <sup>5</sup> Р. Л. Певзнер и А. С. Бережной, Журн. прикл. хим., **20**, 10, 938 (1947). <sup>6</sup> E. Bunting, Nat. Bur. Stand. Journ. Res., **6**, 6, 947 (1931).

Таблица 2

Изменение межплоскостных расстояний в кристаллической решетке корунда при введении титансодержащих добавок (линия 131) в Å

Добавка	При 1200°	При 1330°	При 1400°	При 1600°
Без добавок . . . . .	1,1472 <sub>4</sub>	1,1472 <sub>4</sub>	1,1472 <sub>4</sub>	1,1472 <sub>4</sub>
Ортотитанат магния . . . . .	1,1473 <sub>0</sub>	1,1473 <sub>9</sub>	—	1,1480 <sub>0</sub>
Дититанат магния . . . . .	1,1473 <sub>0</sub>	1,1474 <sub>6</sub>	1,1476 <sub>2</sub>	1,1477 <sub>6</sub>
Ильменит . . . . .	—	—	—	1,1475 <sub>5</sub>
Рутил . . . . .	1,1472 <sub>4</sub>	1,1473 <sub>0</sub>	1,1473 <sub>4</sub>	1,1473 <sub>9</sub>