

В. А. БРОН

О РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ Al_2TiO_5 В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 27 V 1953)

Двойная система $Al_2O_3 - TiO_2$ представляет значительный интерес для приложения в технике, например при получении титанистых шлаков (1), в производстве огнеупорных материалов (2) и др. Известно (3, 4), что в системе образуется одно химическое соединение Al_2TiO_5 , однако условия его получения и свойства изучены очень слабо (5).

Нами изучались условия образования Al_2TiO_5 в твердой фазе. В качестве исходных продуктов были взяты технический глинозем марки Т — О и двуокись титана. Глинозем содержал Al_2O_3 99,46%; двуокись титана имела содержание TiO_2 99,32%.

Из исходных материалов, взятых в стехиометрическом соотношении 1 : 1 и тщательно перемешанных в агатовой ступке, прессовались цилиндрики диаметром и высотой 20 мм, при давлении прессования 500 кг/см². Цилиндрики обжигались при температурах 1000, 1100, 1200, 1300, 1350, 1400, 1450, 1500, 1600, 1700 и 1800° с выдержкой при каждой температуре 2 часа. Кроме того, был произведен обжиг при температуре 1450° с выдержками 0,6; 1; 1,5; 2; 3; 4 и 5 час.

Количество образовавшегося Al_2TiO_5 определялось на основании удельного веса обожженных цилиндриков и дополнительного контроля микроскопическим и рентгенографическим методами. Удельный вес исходной стехиометрической смеси был принят равным 4,025, удельный вес Al_2TiO_5 3,681. Выбор указанного удельного веса смеси был сделан на основании многократной проверки удельного веса отдельных компонентов, обожженных при разных температурах. Удельный вес для Al_2TiO_5 был принят на основании результатов определения его, после обжига цилиндриков из смеси технического глинозема и двуокиси титана при температурах 1600, 1700 и 1800° (соответственно, 3,680; 3,683 и 3,681).

Кинетика реакции в твердой фазе при температуре 1450° характеризуется кривой, приведенной на рис. 1. Эта кривая показывает, что реакция образования Al_2TiO_5 при температуре 1450° протекает весьма интенсивно. Уже при нагреве до 1450° без выдержки происходит связывание более 50% Al_2O_3 и TiO_2 . Интенсивный ход реакции наблюдается лишь в течение 2 час., а затем реакция почти прекращается, что объясняется образованием оболочек из продуктов реакции на зернах исходных материалов.

Определение констант скорости реакции (табл. 1) показывает, что эта реакция может рассматриваться как бимолекулярная. Менее удовлетворительные значения константы скорости реакции получаются при определении ее по формуле Яндера для реакции в твердой фазе (6). Ограниченная применимость формулы Яндера была отмечена А. С. Бережновым (7) и И. А. Тороповым, А. М. Гинстлингом и И. Г. Лучиной (8).

Для рассматриваемого нами процесса погрешность при расчете константы скорости реакции усугубляется тем обстоятельством, что исходные компоненты и продукты реакции различаются между собой по удельному весу, в то время как вывод формулы Яндера исходит из того, что удельные веса продуктов реакции приблизительно одинаковы.

Зависимость степени связывания исходных компонентов от температуры (рис. 2, 1) показывает, что реакция начинается при температуре около 1300°. С повышением температуры скорость реакции резко возрастает. При 1600° реакция за 2 часа заканчивается полностью.

Реакция протекает со значительным увеличением объема. Исходя из степени снижения удельного веса (4,025—3,681 = 0,344), увеличение объема составляет 9,3%. Увеличение объема при реакции определяет

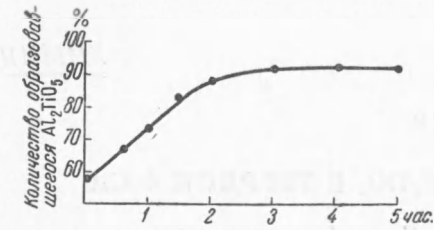


Рис. 1. Кинетика образования Al_2TiO_5 в твердой фазе при 1450°

склонность образцов к разрыхлению, что обуславливает высокую пористость. Уплотнение образцов наблюдается лишь при достижении температур 1700—1800°, что связано с рекристаллизацией образовавшегося Al_2TiO_5 .

Петрографическое и рентгенографическое исследование показывает, что продукты реакции первоначально возникают в виде криптокристаллического вещества, в бывших зернах глинозема. Затем по периферии зерен кристаллизуется Al_2TiO_5 . Постепенно процесс кристаллизации развивается от периферии зерен к их центру.

Была исследована также реакция взаимодействия двуокиси титана с электроплавленным белым корундом (корраксом), который содержал 99,76% Al_2O_3 . Скорость реакции образования Al_2TiO_5 из смеси двуокиси титана и электроплавленного корунда значительно меньше, чем из смеси двуокиси титана и технического глинозема. При 1800° реакция не заканчивается и количество образовавшегося Al_2TiO_5 составляет 80% от теоретического (рис. 2, 2). В этом случае склонность образцов к разрыхлению увеличивается.

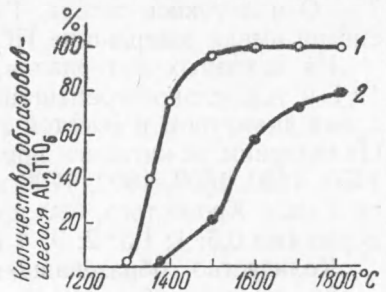


Рис. 2. Влияние температуры на скорость образования Al_2TiO_5 в твердой фазе

Таблица 1

Константы скорости реакции образования Al_2TiO_5 в твердой фазе при 1450°

Время выдержки в часах	Константы скорости реакции		
	рассчит. для мономолекул. реакции	рассчит. для бимолекул. реакции	рассчит. по формуле Яндера
0,6	1,70	0,058	0,138
1,0	1,33	0,051	0,147
1,5	1,12	0,049	0,117
2,0	0,99	0,055	0,125

Линейный рост образцов достигает при 1700° 15,8%, что значительно превышает рост образцов при синтезе Al_2TiO_5 из технического глинозема,

ибо в последнем случае рост компенсируется усадкой самого глинозема. Образцы после обжига легко крошатся под пальцами.

Эти данные свидетельствуют о значении для скорости реакции энергетического состояния кристаллической решетки исходных компонентов. В техническом глиноземе окись алюминия содержится в виде γ - Al_2O_3 , имеющего дефектную структуру кристаллической решетки (⁹), и α - Al_2O_3 , находящегося в «активном» состоянии; в электроплавленном корунде завершена постройка кристаллической решетки α - Al_2O_3 , которая обладает большой прочностью.

В силу этого количество энергии, потребное для осуществления процесса диффузии, в последнем случае возрастает.

Проведенное исследование указывает на возможность получения Al_2TiO_5 путем реакции в твердой фазе при относительно невысоких температурах, так как эта реакция протекает уже при температурах 1450—1500° с большой скоростью.

Поступило
4 V 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. С. Белянкин, Б. В. Иванов, В. В. Лапин, Петрография технического камня, Изд. АН СССР, 1952. ² В. А. Брон, ДАН, 80, № 4, 661 (1951). ³ E. Bunting, Bur. of Stand. Res., 11, 722 (1936). ⁴ H. V. Wartenberg, H. J. Reusch, Ztg. anorg. u. allg. Chem., 207, 1, 1 (1932). ⁵ Д. С. Белянкин, Н. А. Торопов, В. В. Лапин, Физико-химические системы силикатной технологии, М., 1949. ⁶ Г. В. Куколев, Химия кремния и физическая химия силикатов, М., 1951. ⁷ П. П. Будников, А. С. Бережной. Реакции в твердых фазах, М., 1949. ⁸ И. А. Торопов, А. М. Гистлинг, И. Г. Лучинина, ДАН, 84, № 2, 293 (1952). ⁹ Р. Эванс, Введение в кристаллохимию, М., 1948.