Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 4

ХИМИЯ

Н. П. БОГОРОДИЦКИЙ, И. Е. ЗЕЛЕНКОВА, В. Г. ПРОХВАТИЛОВ и И. Д. ФРИДБЕРГ

К ВОПРОСУ О КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ТИТАНА

(Представлено академиком А. Ф Иоффе 20 IV 1955)

Среди различных соединений титана — галогенидов, сульфатов, силицидов, органических производных и др.— следует выделить кислородные соединения, которые могут использоваться в качестве твердых высокочастотных диэлектриков с большой диэлектрической проницаемостью. Ангидриды и соли титановых кислот удовлетворяют условиям керамической технологии, и многие из них служат главным сырьем конденсаторной радиокерамики. Известен ряд видов радиокерамики, основу которой образует двуокись титана в виде поликристаллического рутила или двойные соединения — титанаты. В настоящее время можно указать около 15 титанатов, полученных синтетически и имеющих актуальное значение для высокочастотной изоляции. Отвечающими им металлами являются: Mg, Ca, Zn, Sr, Cd, Ba, Al, Zr, Pb, Fe, Ni и некоторые другие.

Природных соединений титана немного. Сюда относятся главным образом комплексные соединения TiO_2 и кремнезема — рамзаит, сфен, бенитоит, лейкосфенит, а также титанаты — ильменит и перовскит.

Нами была поставлена задача выяснить возможность синтеза серии соединений типа сфена — силикотитанатов $MeO — SiO_2 — TiO_2$, а также алюмотитанатов элементов II группы таблицы Менделеева $MeO — Al_2O_3 — TiO_2$. Последние были бы в известной степени аналогичны полевошпатовым минералам — анортиту, цельзиану.

Методика исследования. В качестве исходных компонентов применялись технически чистые окислы: двуокись титана марки «конденсаторная», кварцевый песок марки ШО, глинозем марки ГО, углекислый барий марки «экстра» и отборный мрамор с содержанием $CaCO_3$ до 99%.

Образцы для испытаний изготовлялись методами, принятыми в тонкой керамике; измельчение производилось в агатовых ступках. Спекание образцов осуществлялось в электрических печах с силитовыми нагревателями при температурах в пределах 1200—1450°, в зависимости от состава.

Рентгенографирование производилось по методу порошков в камере диаметром 114,6 мм на изучении Fe с марганцевым фильтром при напряжении 30 кв и токе 10 ма.

Образцы для электрических испытаний представляли собой диски диаметром 20—30 мм при толщине 0,5—1,5 мм. Электродами служили серебряные слои, нанесенные вжиганием. Погрешность измерения tg δ составляла $\pm(0{,}1\ \mathrm{tg}\ \delta + 0{,}0002)$, а для диэлектрической проницаемости $\pm 10\%$.

Определение плотности производилось пикнометрическим методом с толуолом в качестве рабочей жидкости. Погрешность при определении плотности $\pm$ 0,005.

Результаты исследования. В табл. 1 приведены данные рентгенографического анализа синтезированных образцов силико- и алюмотитанатов, а в табл. 2 — их электрические характеристики и некоторые физические константы.

Микроскопические наблюдения подтверждают образование ряда новых соединений титана в рассматриваемых тройных системах. Все они отличаются повышенной диэлектрической проницаемостью.

Таблица 1

Наименование соединения	Структура по рентгеноанализу
$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2TiO_2$	Неизвестная структура кристаллического образования; структур гидрата окиси кальция, рутила, перовскита, корунда, окиси кальция не обнаружено
$BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2TiO_2$	Неизвестная структура кристаллического образования; структур титаната бария, корунда, рутила не обнаружено
$BaO \cdot SiO_2 \cdot TiO_2$	Неизвестная структура кристаллического образования и аморфной фазы. Структур титаната бария, кварца, рутила не обнаружено

Алюмотитанат кальция обладает малыми диэлектрическими потерями и, по полученным данным, отрицательным температурным коэффициентом диэлектрической проницаемости (ТКЕ). Имея в виду, что число кристаллических соединений с отрицательным температурным коэффициентом диэлектрической проницаемости ограничено (рутил, перовскит, цикронат бария, станнат бария), причем значительно меньше, чем диэлектриков с положительным ТКЕ, алюмотитанат кальция может получить использование в качестве термокомпенсирующей фазы термостабильной керамики. Кроме того, при рассмотрении вопросов стабильности температурного коэффициента диэлектрической проницаемости отдельных видов конденсаторной радиокерамики необходимо иметь в виду возможность образования данного соединения. В полученных нами образцах алюмотитаната кальция могло присутствовать некоторое не обнаруживаемое рентгеновским методом содержание титаната кальция, в связи с чем истинное значение ТКЕ материала требует уточнения.

Таблица 2

Наименование соединения	Диэлектрич. прониц. (ε) при радиочастотах	Тангенс угла диэлектрич. потерь (tg δ) $t = 20°C$	ТКЕ при радиочаст. $t = 20 \div 80°$	Плотность в г/см³	Т-ра спекания в° С
$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2TiO_2$	28	$<0{,}0006$	$-420 \cdot 10^{-6}$ (?)	4,06	~1400
$BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2TiO_2$	24	—	—	4,85	~1450
$BaO \cdot SiO_2 \cdot TiO_2$	18	~0,0006	$+80 \cdot 10^{-6}$	4,25	~1200
$CaO \cdot SiO_2 \cdot TiO_2$	36	~0,0006	$+300 \cdot 10^{-6}$	3,50	~1250

Силикотитанат бария, который можно назвать баритовым сфеном, обладает незначительными диэлектрическими потерями и положительным ТКЕ. Это кристаллообразование отличается низкой температурой плавления (~ 1200°) и получило использование в качестве компонента некоторых видов керамики, способствующего снижению температуры спекания материала.

Классификация кислородных соединений титана. Как известно, классификация силикатов производится или по принципу структурной химии или по принципу химического состава.

Основу структуры силикатов дают группировки кремний-кислородных тетраэдров — цепочки, ленты, кольца.

Таблица 3

Группы соединений титана	Химические соединения	Название минерала
Соли титановых кислот (титанаты)		
Метатитанаты	$MgO \cdot TiO_2$, $NiO \cdot TiO_2$, $BaO \cdot TiO_2$	Получены синтетически
	$CaO \cdot TiO_2$	Перовскит
	$FeO \cdot TiO_2$	Ильменит
Дититанаты	$MgO \cdot 2TiO_2$	Получен синтетически
Ортотитанаты	$2MgO \cdot TiO_2$, $2ZnO \cdot TiO_2$	" "
Соли титанокремневых кислот (силикотитанаты)	$Na_2O \cdot 2SiO_2 \cdot 2TiO_2$	Рамзаит
	$CaO \cdot SiO_2 \cdot TiO_2$	Сфен
	$BaO \cdot SiO_2 \cdot TiO_2$	Получен синтетически
	$BaO \cdot 3SiO_2 \cdot TiO_2$	Бевитоит
	$BaO \cdot 2Na_2O \cdot 10SiO_2 \cdot 2TiO_2$	Лейкосфенит
Комплексный алюмотитановый ангидрид	$Al_2O_3 \cdot TiO_2$	Получен синтетически
Соли алюмотитановых кислот (алюмотитанаты)	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2TiO_2$	" "
	$BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2TiO_2$	" "

Ион титана отличается значительно бо́льшим ионным радиусом, чем ион кремния, в соответствии с чем для титанатов характерна октаэдрическая координация. Однако в отношении структуры новых комплексных соединений титана не имеется еще достаточно полных данных, ввиду чего в табл. 3 дана классификация по химическому признаку.

Поступило
12 IV 1955