

1. Верховодов П. А. Программа расчета концентраций химических элементов по интенсивностям рентгеновского излучения при локальном анализе электронным зондом (алгоритм и программа).—Киев, 1979.—44 с.—Рукопись деп. в УкрРФАП 12.11.1979, № 5331-79.
2. Верховодов П. А., Сабокарь В. К. Рентгеноспектральный микроанализ диффузионных зон протяженностью менее трех микрон.—Порошковая металлургия, 1983, № 8, с. 92—95.
3. Van Beek J. A., Stolbe S. A., Loo F. J. J. Multiphase diffusion in the systems Fe—Sn and Ni—Sn.—Z. Metallk., 1982, 73, N 7, S. 439—444.
4. Treheux D., Duc D., Guiraldenq P. Determination des limites de solubilité de l'étain dans les phases alpha et gamma du fer.—Mém. Sci. Rev. Mét., 1974, 71, N 5, p. 289—293.
5. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов.—М.: Металлургиздат, 1962.—Т. 1/2. 1488 с.

Ин-т проблем материаловедения АН УССР,
Киев

Поступила 28.03.84

УДК 546.815:661.882:541.127

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРАТИРОВАННОГО ДИОКСИДА ТИТАНА С КАРБОНАТОМ СВИНЦА

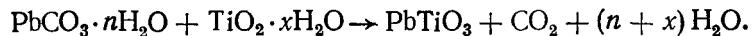
А. А. Двернякова, В. И. Стеценко, М. В. Сидоренко

Известно, что титанат свинца $PbTiO_3$ наряду с титанатами кальция, стронция, бария широко используется для получения керамических материалов [1]. Ранее нами были исследованы фазовые превращения и кинетика синтеза титанатов на основе гидратированных диоксида титана и карбонатов стронция и бария [2, 3], а также фазовые превращения при нагревании гидратированных диоксида титана (рутил, анатаз), карбоната свинца и их эквимолярных смесей [4].

В данной работе исследована кинетика взаимодействия гидратированного диоксида титана рутильной ($TiO_2 \cdot 0,3 H_2O$) и анатазной ($TiO_2 \cdot 0,45 H_2O$) модификаций с гидратированным карбонатом свинца $PbCO_3 \cdot nH_2O$ при отношении $Pb : Ti = 1$. Методика получения исходных компонентов и их стехиометрических смесей описана в работе [4]. Там же установлено, что взаимодействие компонентов начинается при 150° , однако протекает с небольшой скоростью. Кинетику синтеза титаната свинца исследовали в интервале температур 400 — 700° . Эквимолярные смеси компонентов в количестве 5—10 г просушивали в тиглях при 150° 2 ч, затем помещали в печь-термостат, где выдерживали при определенной температуре. О степени превращения судили по содержанию свободного оксида свинца в исследуемых образцах, которое определяли химическим анализом трилонометрически.

На рис. 1 представлены кинетические кривые синтеза титаната свинца при температурах 400 , 500 , 600 и 700° на анатазе и рутиле. Как видно, скорость реакции и выход титаната свинца в значительной степени зависят от температуры. До 500° взаимодействие компонентов протекает медленно, процесс активизируется при 600° и выше. Выход титаната свинца при 700° за 10 мин достигает 97 % на анатазе и 85 % на рутиле. В конце синтеза (см. рис. 1, кривые 4) выход титаната свинца на рутиле за 1 ч достигает почти 100 %. В продукте содержится свободного PbO не более 0,2 %. Выход титаната свинца на анатазе за то же время достигает 98 %. В продукте остается до 2 % свободных оксидов и при дальнейшем нагревании эта величина не изменяется. Такое же явление наблюдалось при исследовании кинетики синтеза титаната бария [3]. Объясняем мы это тем, что сферические частицы гидратированного рутила с размером 3—5 мкм не спекаются в агрегаты при синтезе, и поэтому процесс в основном протекает в кинетической области. Частицы анатаза с размером до 1 мкм в большей степени гидратированы и склонны спекаться в монолитные керамические агре-

гаты. При этом возникает диффузионное сопротивление и синтез практически прекращается. Так как рентгенофазовый анализ подтверждает наличие в конечном продукте только метатитаната свинца [4], то взаимодействие в общем виде может быть представлено уравнением



Для анализа кинетических кривых (см. рис. 1) использовано уравнение Яндерса:

$$1 - \sqrt[3]{1 - \alpha} = K_{\text{усл}} \cdot t, \quad (1)$$

где α — доля одного из реагирующих компонентов; t — время взаимодействия, мин; $K_{\text{усл}}$ — условная константа скорости реакции при данной температуре, мин⁻¹.

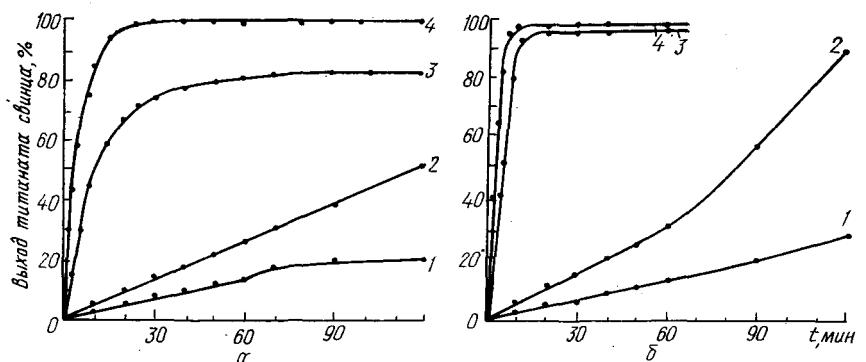


Рис. 1. Кинетика образования титаната свинца при взаимодействии гидратированных диоксида титана — рутил (а), анатаз (б) — и карбоната свинца при температуре, °С: 1 — 400; 2 — 500; 3 — 600; 4 — 700.

Анализ кинетических кривых с помощью уравнения (1) показал прямолинейную зависимость $1 - \sqrt[3]{1 - \alpha}$ от t . Определены условные константы скорости реакции при температурах 400, 500, 600, 700°. На рис. 2 приведена зависимость $\lg K_{\text{усл}}$ от обратной температуры ($1/T$) для реакций взаимодействия карбоната свинца с рутилом и анатазом. По тангенсу угла наклона прямых Аррениуса (см. рис. 2) рассчитаны величины энергии активации реакции. При взаимодействии карбоната свинца с гидратированным анатазом величина энергии активации составляет 68,6 кДж/моль, с рутилом — 80,8 кДж/моль.

Уравнение (1) часто используется для математического описания гетерогенных процессов, протекающих на поверхности твердой фазы в кинетической области [1, 5]. Механофизическую модель взаимодействия гидратированных фаз карбоната свинца и диоксида титана можно представить следующим образом: если частицу гидратированного диоксида титана рассматривать как сферу, а гидратированный карбонат свинца окутывает ее равномерным слоем, то взаимодействие фаз при нагревании начинается на границе фаз и протекает в глубь частицы по радиусу от r_0 до r линейно. При отсутствии диффузионного сопротивления

$$\frac{dr}{dt} = \beta, \quad (2)$$

где β — величина постоянная.

Математическая интерпретация уравнения (1) в соответствии с уравнением (2) для случая селективного растворения железа из сферической частицы ильменита приведена ранее [6]. Взаимодействие двух гидратированных фаз по радиусу сферической частицы может быть объяснено аналогичным математическим решением.

В таблице приведены для сравнения величины энергий активации E , полученные при исследовании взаимодействия гидратированного

диоксида титана рутильной модификации с гидратированными карбонатами кальция, бария и стронция [2, 3]. По величине энергии активации можно судить о химической активности гидратированного диоксида титана относительно карбонатов свинца, кальция, бария и стронция. Взаимодействие карбоната свинца с диоксидом титана, как следует из приведенного выше анализа, протекает с выходом титаната свинца 98–100 % при 700°. Следует отметить, что синтез титаната свинца при более высокой температуре (750° и выше) протекает быстрее, но при

этом нарушается стехиометрия по свинцу из-за его летучести. Высокотемпературный синтез для титанатов стронция и бария также нежелателен, потому что при высокой температуре может происходить перекристаллизация, например, карбоната стронция SrCO_3 I в высокотемпературную модификацию SrCO_3 II [2], которая химически менее активна, метатитаната бария в ортотитанат, который уже не обладает сегнетоэлектрическими свойствами [3]. Поэтому на основании проведенных исследований можно более правильно выбрать термический режим для получения нужных соединений.

Энергии активации реакций взаимодействия гидратированного диоксида титана с гидратированными карбонатами свинца, кальция, бария и стронция

Исходные компоненты (Me : Ti = 1)	T, °C	E, кДж/моль
$\text{PbCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{TiO}_2 \cdot 0,3\text{H}_2\text{O}$	400–700	80,8
$\text{PbCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{TiO}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	400–700	68,6
$\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{TiO}_2 \cdot 0,3\text{H}_2\text{O}$	900–1100	92,9
$\text{BaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{TiO}_2 \cdot 0,3\text{H}_2\text{O}$	900–1150	153,2
$\text{SrCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{TiO}_2 \cdot 0,3\text{H}_2\text{O}$	1000–1200	195,1

* Анатаз.

Таким образом, изучена кинетика взаимодействия гидратированных рутила и анатаза с гидратированным карбонатом свинца. Установлено влияние фазового состава и дисперсности диоксида титана на степень превращения исходных компонентов в титанат свинца. Определены условные константы скорости реакций образования титаната свинца и величины энергии активации процесса. Установлен ряд химической активности гидратированного рутила и анатаза по отношению к карбонатам свинца, кальция, бария и стронция.

1. Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков.— М.: Энергия, 1976.— 240 с.
2. Двернякова А. А., Новицкая Г. Н., Чмель Л. Л. Взаимодействие гидратированной двуокиси титана с карбонатом стронция.— Укр. хим. журн., 1981, 47, № 11, с. 1205—1209.
3. Взаимодействие карбоната бария с гидратированным диоксидом титана / А. А. Двернякова, Г. Н. Новицкая, Л. Л. Чмель, В. В. Шимановская.— Там же, 1984, 50, № 3, с. 231—237.
4. Фазовые превращения при нагревании гидратированного диоксида титана, карбоната свинца и их эквимолярных смесей / А. А. Двернякова, Г. Н. Новицкая, В. И. Степенко, В. В. Шимановская.— Там же, 1985, 51, № 10, с. 1014—1017.

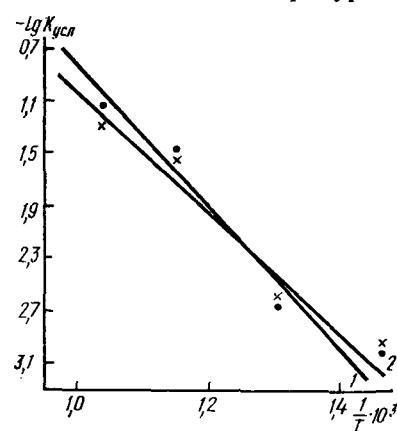


Рис. 2. Зависимость $-\lg K_{ysl}$ — $1/T$ реакции взаимодействия гидратированных диоксида титана и карбоната свинца: 1 — рутил; 2 — анатаз.

5. Гетерогенные химические реакции / Под ред. М. М. Павлюченко.— Минск : Мин. политехн. ин-т, 1961.— 270 с.
6. Белякова Е. П., Двернякова А. А. Солянокислотный способ переработки ильменитовых концентратов.— Киев : Наук. думка, 1971.— 156 с.

Ин-т общ. и неорган. химии АН УССР,
Киев

Поступила 28.05.84

УДК 546.72:546.631:541.124:543.42.025

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РАСТВОРЕНИЯ Fe_2O_3 В Sc_2O_3 МЕТОДОМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Ф. К. Егоров, Г. А. Тетерин, Е. М. Менчук, С. П. Екимов,
Т. М. Школьникова, Е. Г. Семин

В соответствии с работой [1] в системе Fe_2O_3 — Sc_2O_3 установлено существование твердых растворов на основе Fe_2O_3 и Sc_2O_3 . При этом кубический твердый раствор со структурой Sc_2O_3 содержит максимально 55 мол. % Fe_2O_3 , ромбоэдрический твердый раствор на основе Fe_2O_3 содержит максимально 27 мол. % Sc_2O_3 . Указанные твердые растворы, обладая ферромагнитными свойствами, представляют интерес для материаловедения и могут быть использованы в качестве мягких магнитных материалов, полупроводников и т. д.

Данная работа посвящена изучению динамики формирования твердых растворов на основе Sc_2O_3 в области малых добавок Fe_2O_3 . В качестве исходных материалов использовали оксид скандия Sc_2O_3 марки «ос. ч.», содержащий 99,99 % основного материала, и Fe_2O_3 в виде моноизотопной формы ^{57}Fe . Динамику растворения изучали в интервале 850—1300° при продолжительности до 100 ч. Образцы синтезировали в силитовых печах в закрытых тиглях для предотвращения восстановления Fe_2O_3 . Рентгенографические исследования проводили на установке ДРОН-2 (излучение железное). Для определения состояния введенной добавки в оксидных материалах использовали метод ЯГР-спектроскопии, спектры сняты на установке ЯГР-4 с анализатором АН-4096.

Кинетические данные строили на основании количественной обработки мессбауэровских спектров, обрабатывали их по известным уравнениям формальной кинетики. Линеаризацию и выбор уравнений проводили по программе ЛИНРЕГР, составленной на языке АЛГОЛ-60 и реализованной на ЭВМ-М-222.

Кинетическую модель выбирали на основе сравнений коэффициентов корреляции уравнений, линеаризованных относительно констант скорости реакции: $\Phi(\alpha) = A + k \cdot \tau$, где A — некоторый постоянный параметр; k — константа скорости реакции; τ — время, мин; α — степень превращения, доли единицы, $\Phi(\alpha)$ — интегральная форма кинетического уравнения. В качестве исходных данных для статистического анализа вводили значения τ и $\Phi(\alpha)$ при значении α_i , соответствующем $\Phi(\alpha)$.

В смесях Fe_2O_3 — Sc_2O_3 (при содержании Fe_2O_3 2 вес. %) первичная стадия взаимодействия включает стадию разукрупнения частиц Fe_2O_3 , характеризующую процесс припекания разнородных частиц [2], связанный с распределением менее поверхностно-активного вещества по поверхности более активного вещества. Это достаточно отчетливо видно на спектрах ЯГР — наблюдается уширение линий секстиплета и появление центральной линии КР ($\Delta = 0,7 \pm 0,1$ мм/с, $\delta = 0,5 \pm 0,05$ мм/с), характеризующей суперпарамагнитное состояние Fe_2O_3 . На рис. 1 приведены спектры ЯГР системы Fe_2O_3 — Sc_2O_3 , отражающие их эволюцию в процессе термообработки при выдержке 60 мин. На