

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ TiO_2 (рутил) - Cr_2O_3

Е.Л. Белая, В.В. Виктор

Рентгеновский и электронномикроскопический анализ применен для исследования фазообразования и кинетики взаимодействия в системе TiO_2 - Cr_2O_3 . Показано, что фазовый состав механических смесей из оксидов титана и хрома с содержанием хрома до 10 мас.% определяется временем и температурой термообработки. Уточнены границы растворимости Cr_2O_3 в TiO_2 , установлены кинетические параметры образования твердых растворов на основе рутила.

Единственной термодинамически равновесной фазой системы TiO_2 - Cr_2O_3 с содержанием TiO_2 более 90 мас.% является твердый раствор Cr_2O_3 в TiO_2 , представляющих интерес для технологии получения полупроводниковой керамики, огнеупорных изделий, а также как составная часть многокомпонентных систем. В системе TiO_2 - Cr_2O_3 с содержанием TiO_2 менее 90 мас.% образуются ряд соединений типа фаз Магнели состава $\text{Cr}_2\text{Ti}_{n-2}\text{O}_{2n-1}$. Оксид хрома образует в рутиле твердые растворы до содержания 6,5–7,4 мас.% Cr_2O_3 [1]. Однако, кинетика образования твердых растворов и механизм растворения неизоморфных оксидов в различных степенях окисления катионов, таких как Cr_2O_3 и TiO_2 изучен не достаточно, что затрудняет построение конкретной физико-химической модели образования твердых растворов в подобных системах.

Цель данной работы - изучение кинетики и механизма образования твердых растворов в системе TiO_2 - Cr_2O_3 .

Экспериментальная часть

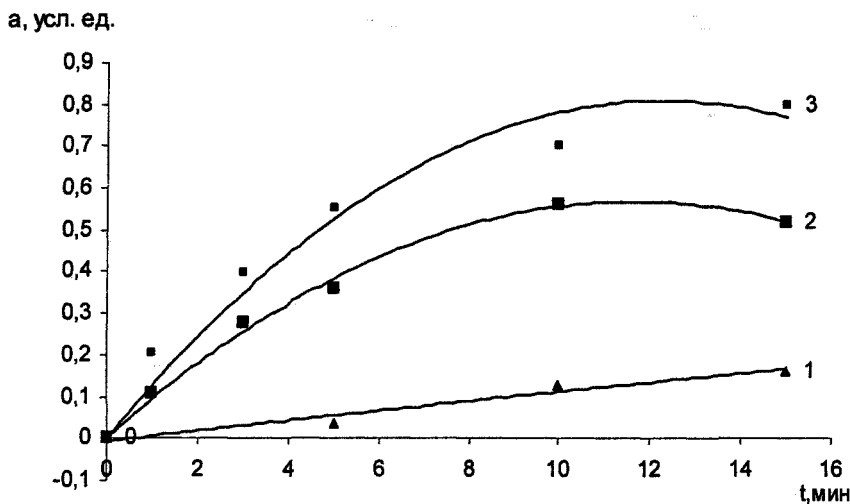
Исходные механические смеси получали путем тщательного смешения оксидов титана(IV) и хрома(III) квалификации «х.ч.» в агатовой ступке до получения порошков однородного цвета. Оксид титана (IV) (непигментный) рутильной модификации получали прокаливанием гидролизного оксида титана (ГДО) при 1200 °С в течении 2-х часов. Технология получения непигментного оксида титана (IV) достаточно подробно изложена в [2-4]. Количественный и качественный фазовый анализ образцов проводили на дифрактометре ДРОН-ЗМ с K_{α} -излучением кобальта. Параметры решетки рассчитывали методом наименьших квадратов. Точность определения межплоскостных расстояний не превышала $2 \cdot 10^{-3}$ А. Электронно-микроскопические исследования образцов до и после прокаливания проводили на электронном микроскопе ПЭМ-100 по стандартным методикам.

Смеси оксидов, с содержанием Cr_2O_3 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 и 10 мас.% прокаливали в интервале температур 850-1200 °С в течении 1 часа. Кинетику твердофазного взаимодействия исследовали в изотермических условиях при 850, 900, 950, 1000, 1200 °С на образце состава 95 мас.% TiO_2 и 5 мас.% Cr_2O_3 . Колебания температуры в печи в зоне реакции не превышали 10 °С. Количественный рентгеновский фазовый анализ проводили методом внутреннего эталона. Ошибка при определении степени превращения продуктов твердофазных реакций не превышала ± 5 %.

Обсуждение результатов

Смеси с содержанием Cr_2O_3 до 6 мас.% включительно, представлены только твердыми растворами оксида хрома(III) в оксиде титана(IV), которые образуются за 5 мин при 1200 °С, что согласуется с литературными данными [1, 5]. Исходные механические смеси имеют характерный светло-зеленый цвет, тогда как все прокаленные - темно-коричневые. Смеси с содержанием Cr_2O_3 более 7 мас.% представляют собой фазы Магнели. Параметры решетки твердого раствора состава 95 мас.% TiO_2 и 5 мас.% Cr_2O_3 совпадают с параметрами решетки рутила, что связано по-видимому, с близостью ионных радиусов Ti^{4+} и Cr^{3+} (по Белову-Бокию).

Электронно-микроскопические исследования показали, что в исходных механических смесях частицы TiO_2 и Cr_2O_3 определяются своей морфологией и микродифракцией. После нагревания



Кинетические кривые зависимости степени превращения от времени:
1 – 850 °C; 2 – 900 °C; 3 – 1000 °C

частицы Cr_2O_3 по морфологическим признакам и микродифракцией электронов не обнаруживаются, что указывает на образование твердого раствора на основе рутила. Отсутствие заметного смещения дифракционных колец после прохождения твердофазной реакции может быть связано с тем, что дифракция электронов характеризуется очень малым углом. Поэтому основное внимание уделялось рентгеноструктурному анализу.

На рисунке представлены кинетические кривые зависимости степени превращения от времени. Значения констант скорости k , степени превращения α и коэффициенты корреляции R сведены в таблице.

Линеаризацию экспериментально наблюдаемых зависимостей степени превращения α от времени изотермической выдержки τ при температурах 850, 900, 950 и 1000 °C в системе $\text{TiO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3$, с оксидом титана (IV) рутильной модификации, проводили по уравнениям вида:

$$I(\alpha) = k\tau,$$

$$I(\alpha) = k \ln \tau,$$

где α – степень превращения, τ – время изотермической выдержки

Время выдержки отсчитывали с момента введения образца в зону реакции. Проверку на адекватность описания экспериментально наблюдаемых кинетических зависимостей проводили по величине коэффициента корреляции R . При анализе экспериментальных результатов использовали следующие кинетические уравнения:

1) уравнения, полученные на основании диффузионных моделей, лимитирующей стадии которых является объемная диффузия одного из компонентов (титана или хрома) через слой образующегося твердого раствора: уравнения Яндера $I_1 = (1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2 = k\tau$, уравнение Гистлинга $I_2 = 1 - 2\alpha/3 - (1 - \alpha)^{2/3} = k\tau$, уравнение Журавлева $I_3 = ((1 + \alpha)^{1/3} - 1)^2 = k\tau$, уравнение анти-Гистлинга $I_4 = 1 + 2\alpha/3 - (1 + \alpha)^{2/3} = k\tau$;

2) уравнения реакций, лимитируемые поверхностными процессами на границе раздела фаз для цилиндрических частиц $I_5 = 1 - (1 - \alpha)^{1/2} = k\tau$;

3) уравнения, полученные на основании диффузионных моделей, лимитируемые объемной диффузией компонентов, находящихся в активном состоянии с высокой концентрацией неравномерных дефектов. В этом случае кроме уравнения Таммана $I_6 = 1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k \ln \tau$, использовали уравнения I_7, I_8 отличающиеся от соответствующих I_2, I_1 только правой частью $I = k \ln \tau$ [6].

Для набора данных при расчете среднестатистических величин зависимости α от времени изотермической выдержки τ воспроизводили не менее 3 раз для каждой смеси.

Статистическая обработка кинетических данных показала, что коэффициент корреляции при аппроксимации экспериментально наблюдаемых кинетических зависимостей α от времени изотермической выдержки τ уравнениями $I(\alpha)$ существенно различен (см. таблицу). Наибольший ко-

эффицент корреляции соответствует уравнению Яндера, поэтому можно предположить, что в системе протекает односторонняя диффузия ионов хрома через слой образующегося твердого раствора.

Кажущаяся энергия активации образования твердого раствора, найденная из кинетических данных, составила 91 ± 5 кДж/моль, что совпадает с найденной ранее энергией активации в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$, при односторонней диффузии ионов хрома, с образованием твердого раствора [7, 8]. Найденная величина значительно ниже энергии активации самодиффузии катионов Cr^{3+} в $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (419 кДж/моль). Таким образом, проведенные кинетические исследования и их математическая обработка позволяют сделать вывод, что по всей вероятности, при нагревании смесей рутила и оксида хрома (III) происходит диффузия ионов хрома с поверхности в объем кристалликов рутила.

Значения констант скорости, степени превращения реакции взаимодействия оксидов Cr_2O_3 и TiO_2 с массовым соотношением 5 и 95 % соответственно

τ , мин	α	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	I_6	I_7	I_8
Смесь, прокаленная при 850 °С									
5	0,0369	0,0002	0,0002	0,2300	0,0494	0,0186	0,0125	0,0002	0,0002
10	0,1292	0,0020	0,0019	0,3458	0,1743	0,0669	0,0451	0,0019	0,0020
15	0,1600	0,0032	0,0031	0,3702	0,2164	0,0834	0,0565	0,0031	0,0032
30	0,1754	0,0039	0,0037	0,3811	0,2376	0,0919	0,0623	0,0037	0,0039
k		0,0001	0,0001	0,0172	0,0099	0,0038	0,0194	0,0011	0,0011
R		0,9298	0,9283	0,7633	0,8794	0,8815	0,8931	0,9095	0,9104
Смесь, прокаленная при 900 °С									
1	0,1711	0,0037	0,0035	0,3781	0,2317	0,8959	0,0607	0,0035	0,0036
3	0,2665	0,0096	0,009	0,4343	0,3643	0,1435	0,0982	0,0090	0,0096
5	0,4621	0,0349	0,0305	0,513	0,6467	0,2665	0,1867	0,0305	0,0348
10	0,5257	0,0485	0,0413	0,5328	0,7422	0,3112	0,2201	0,0413	0,0484
k		0,0051	0,0044	0,0709	0,0887	0,0368	0,1006	0,0169	0,0196
R		0,9638	0,9618	0,7311	0,9237	0,9322	0,9306	0,9472	0,9508
Смесь, прокаленная при 950 °С									
1	0,2692	0,0098	0,0092	0,4356	0,3682	0,1451	0,0992	0,0092	0,0098
3	0,2774	0,0105	0,0098	0,4397	0,3797	0,1499	0,1027	0,0098	0,0105
5	0,3590	0,0189	0,0172	0,4757	0,4958	0,1994	0,1377	0,0172	0,0189
10	0,5627	0,0581	0,0488	0,5434	0,7991	0,3387	0,2409	0,0487	0,0581
k		0,0053	0,0045	0,0709	0,0887	0,0369	0,0977	0,0165	0,0193
R		0,9685	0,9724	0,6911	0,9265	0,9403	0,8408	0,8143	0,8086
Смесь, прокаленная при 1000 °С									
1	0,36	0,0191	0,0173	0,0116	0,0125	0,2000	0,1382	0,0173	0,0191
3	0,40	0,0245	0,0219	0,0141	0,0152	0,2254	0,1565	0,0219	0,0245
5	0,55	0,0546	0,0461	0,0247	0,0273	0,3292	0,2336	0,0461	0,0546
10	0,70	0,1092	0,0851	0,0374	0,0422	0,4522	0,3305	0,0851	0,1092
15	0,80	0,1723	0,1246	0,0468	0,0536	0,5527	0,4152	0,1246	0,1723
k		0,0112	0,0084	0,0035	0,0039	0,0426	0,1481	0,0385	0,0507
R		0,9960	0,9962	0,9751	0,9793	0,9435	0,9347	0,9119	0,8974

Выводы

1. Исследовано образование твердых растворов в системе TiO_2 (рутил) – Cr_2O_3 . Уточнена граница растворимости Cr_2O_3 в рутиле, которая составляет порядка 6 мас. %.

2. Показано, что кинетика образования твердых растворов описывается уравнением Яндера, которое предполагает одностороннюю диффузию ионов хрома с поверхности через слой образующегося твердого раствора в объем кристалликов TiO_2 .

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Губернатора Челябинской области Ур. Чел. №04-03-960-72.

Литература

1. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. - Киев: Наукова думка, 1970. - С. 141-143.
2. Беленький Е.Ф., Рискин И.В. Химия и технология пигментов. - Л.: Химия, 1974. - 656 с.
3. Хазин Л.Г. Двуокись титана. - Л.: Химия, 1970. - 176 с.
4. Горощенко Я.Г. Химия титана. - Киев: Наукова думка, 1970. - 415 с.
5. Gibb R.M., Anderson J.S. The system $TiO_2 - Cr_2O_3$: Electron Microscopy of Solid Solutions and Crystallographic Shear Structures // Journal of Solid State Chemistry. - 1972. - V. 4. - № 3. - P. 379-390.
6. Третьяков Ю. Д. Твердофазные реакции. - М.: Химия, 1978. - С. 164-183.
7. Викторов В.В., Евдокимов И.В., Ковель М.С. Кинетика образования твердых растворов в системе $Al_2O_3 - Cr_2O_3$ // Журнал физической химии. - 1990. - Т. 64. - № 7. - С. 1820-1824.
8. Особенности образования твердых растворов $(Cr^{*} Al_{1-x})_2O_3$ при совместном прокаливании гидроксидов Al и Cr / Н.С. Ковель, В.В. Викторов, И.В. Евдокимов, А.А. Фотиев // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. - 1989. - Т. 25. - № 7. - С. 1160-1164.

Поступила в редакцию 27 сентября 2006 г.