

1. Нами рентгенографически и микроскопически установлено, что при высоких температурах (до 1330°C) титанат никеля не взаимодействует ни с CaTiO_3 , ни с SrTiO_3 и продукты обжига материалов систем $\text{NiTiO}_3\text{-CaTiO}_3$ и $\text{NiTiO}_3\text{-SrTiO}_3$ независимо от содержания компонентов, представляют однородные смеси исходных титанатов.

2. При нагревании смесей $\text{NiTiO}_3\text{-CaO}$ и $\text{NiTiO}_3\text{-SrO}$ (CaO и SrO - из соответствующих карбонатов) при температуре выше 1200°C идет реакция замещения ионов никеля в NiTiO_3 на Ca^{2+} или Sr^{2+} . Окислы CaO и SrO оказывают сильное спекающее действие на титанат никеля, однако они не могут быть использованы как спекающиеся добавки, так как вызывают появление в этом материале полупроводящей фазы - NiO резко снижающей его электрофизические свойства как диэлектрика.

3. В системах $\text{NiTiO}_3\text{-CaTiO}_3$ и $\text{NiTiO}_3\text{-SrTiO}_3$ определены степень спекания материалов, диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери, объемное сопротивление, электрическая прочность и микроструктура в зависимости от состава.

4. Материалы систем $\text{NiTiO}_3\text{-CaTiO}_3$ и $\text{NiTiO}_3\text{-SrTiO}_3$ в областях богатых NiTiO_3 отличаются крупнозернистой структурой (зерна до $40\ \mu\text{м}$) и большой величиной закрытой пористости. CaTiO_3 и SrTiO_3 с небольшими добавками NiTiO_3 обладают мелкозернистой структурой ($3\text{-}7\ \mu\text{м}$) и повышенными значениями электрофизических свойств.

В.В. Печковский, А.И. Тетеревков, А.Л. Мосса,
А.А. Челноков
(Белорусский технологический ин-т, Минск)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ФОСФАТОВ В СТРУЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

Одной из основных тенденций современной химической технологии является интенсификация процессов путем увеличения температур, давлений, скоростей реакций, уменьшения времени контакта реагирующих веществ и т.д. В настоящее время эта тенденция наиболее успешно реализуется в новой области химии - плазмохимии.

Термическое разложение фосфатов проводили на плазменно-химической установке. Стабилизация дуги и транспортировка сырья осуществлялась азотом. Среднемассовая температура плазменной струи изменялась в интервале 2000–6000°K. При смещении с плазменной струей шихта плавилась и частично диссоциировала. Расплавленный продукт поступал в закалочную камеру, заполненную водой. Время пребывания реагентов в зоне реакции составляло 0,002–0,015 сек.

Проведены опыты на природных и синтезированных фосфатах с различными добавками. С помощью электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, термографии, ИКС прослежен механизм обезфторивания фосфатов и превращения пятиоксида фосфора в усвояемую форму.

При нагревании в плазменной струе из фосфоритной муки удаляется углекислый газ. Образующийся фторапатит и трикальцийфосфат распределяются в стекловидной фазе, которая образуется в основном из примесей кремнезема и окислов. Расплавленное силикофосфатное стекло имеет сильно выраженный ливационный характер. При охлаждении из стекла выкристаллизовываются наиболее устойчивые в системе $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ соединения, при данных условиях — α — трикальцийфосфат и тетракальцийфосфат. Кристаллических силикатов обнаружить не удалось. Преимущественная кристаллизация фосфатов объясняется, вероятно, более сильными кислотными свойствами аниона PO_4^{3-} при высоких температурах по сравнению с анионом кремневой кислоты.

Тетракальцийфосфат, α — трикальцийфосфат и силикофосфатное стекло хорошо растворимы в 2%-ном растворе лимонной кислоты. Нагревание продукта со скоростью 10° в минуту сопровождается значительным экзотермическим эффектом с максимумом при 1243°K, который объясняется протеканием процессов фазового перехода фосфатов и кристаллизации стекловидной фазы.

При дальнейшей статической выдержке образцов при температуре экзотермического эффекта 1243°K наблюдается резкое уменьшение растворимости в лимонной кислоте, что объясняется переходом $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightarrow \beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и превращением тетракальцийфосфата в соединение с апатитовой структурой.