

И.В. Пищ, З.В. Чекрыгина

ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДОФАЗОВЫХ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ ПИГМЕНТОВ

В основе получения керамических пигментов лежат твердофазовые реакции. Из литературных данных [1-2] известно, что на протекание твердофазовых реакций оказывает влияние температура, свойства реагирующих веществ, степень однородности смеси частиц. При высоких температурах наблюдается массоперенос исходных реагирующих компонентов в виде диффузии к поверхности раздела фаз, где происходит образование новых продуктов реакции. В результате этих реакций на поверхности частиц образуется равномерный слой продукта и происходит сцепление частиц.

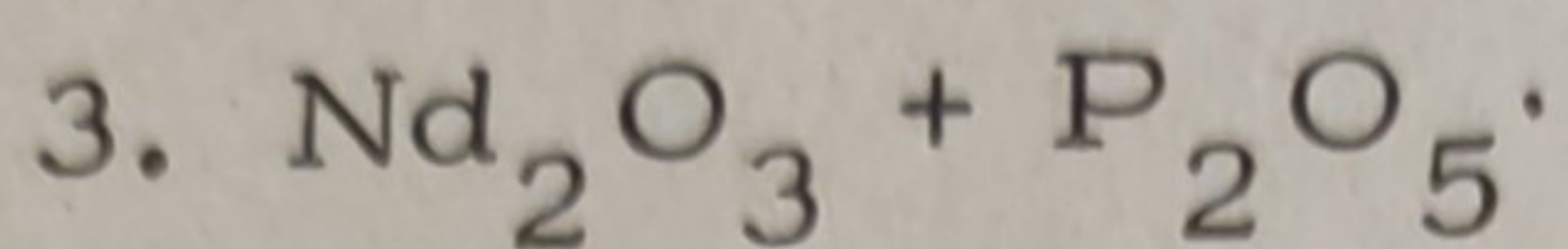
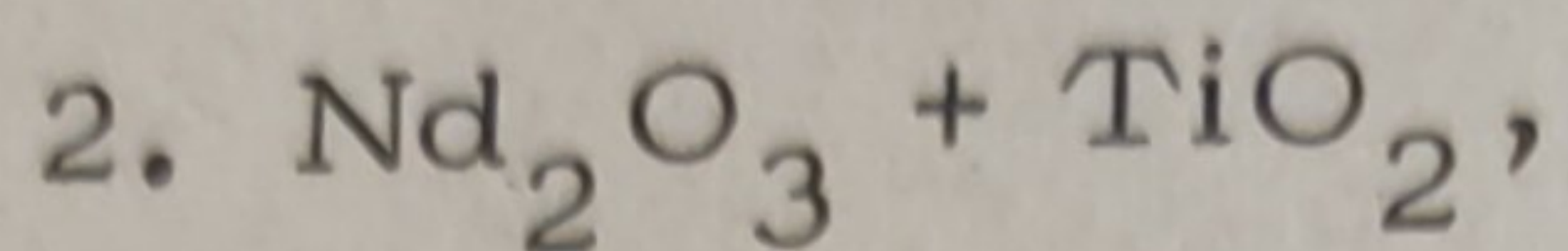
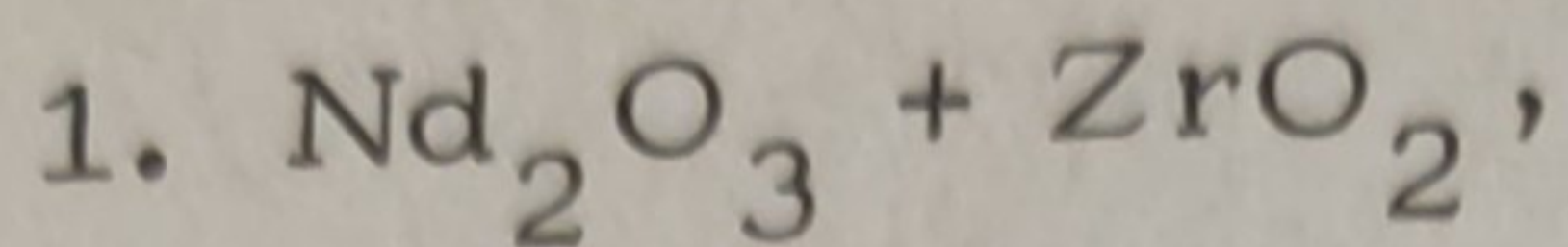
Реакция заканчивается в тот момент, когда температура достигает такого значения, при котором может протекать объемная диффузия.

Скорость протекания большинства твердофазовых реакций определяется скоростью диффузии, которая в свою очередь экспоненциально связана с температурой.

Механизм твердофазовых реакций определяется не только диффузией, но и химическим взаимодействием исходного материала и продукта реакции на границе их раздела.

Протекание твердофазовых реакций зависит от геометрической формы реагирующих частиц, степени их измельчения. Реакции получения керамических пигментов проводятся на тесно смешанных тонких порошках. С этой целью исходные материалы тонко измельчались и просеивались через сито 5000 отв./см². В качестве исходных компонентов для синтеза пигментов были взяты окислы марки "хч" Nd_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , P_2O_5 . P_2O_5 вводился через однозамещенный фосфат аммония.

Были составлены три типа смесей в эквимолекулярных количествах



С целью снижения энергии активации твердофазовых реакций в составы смесей добавлялся минерализатор V_2O_3 в количестве 4% от общего веса смеси.

Термообработка смесей производилась в электрической печи с силитовыми нагревателями в корундизовых тиглях при температуре $1000-1100^\circ\text{C}$.

Для изучения твердофазовых реакций, протекающих в синтезируемых смесях, применялся комплекс исследований, включающий дифференциально-термический анализ, рентгенофазовый электронномикроскопический, петрографический.

На возможность образования соединений в твердой фазе между Nd_2O_3 и другими окислами (ZrO_2 , TiO_2 , P_2O_5) указывает тот факт, что реакции протекают легче в смесях, в которых наблюдаются полиморфные превращения [3]. Как известно [3], Nd_2O_3 имеет три кристаллические структуры: гексагональную (высокотемпературную $>1000^\circ$), кубическую (низкотемпературную до $650-700^\circ\text{C}$) с кристаллической решеткой типа флюорита и моноклинную (промежуточную при переходе из кубической в гексагональную форму).

Твердофазовые реакции легче будут протекать при кубической сингонии, так как имеется в кристаллической решетке до 25% незанятых анионами вакансий. Через эти анионные вакансии происходит диффузия, так как для ее протекания требуется меньше энергетических затрат. Что же касается гексагональной сингонии, то здесь все вакансии катионов и анионов заняты. Для протекания реакции и образования нового вещества необходимо образовать дефекты в кристаллической решетке посредством повышения температуры, давления или механического воздействия.

Продолжительная термическая обработка при высокой температуре упорядочивает структуру дефектных фаз. При этом образуются новые центры кристаллизации, вокруг которых нарастают реальные кристаллы.

Это можно видеть на электронномикроскопическом снимке (рис. 1) смеси окислов неодима и циркония (ZrO_2). Наряду с кристаллами бадделеита (ZrO_2) видны более мелкие кристаллики нового соединения.



Рис. 1. Электронномикроскопические снимки структуры образцов: 1 - $\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$; 2 - $\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$; 3 - $\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$ обработанных при температуре 1200° в течение 2 ч.

Чтобы выяснить механизм образования этого соединения, производился дифференциально-термический анализ (ДТА). На кривых ДТА (рис. 2) видны экзотермические и эндотермические эффекты.

Первые соответствуют образованию соединений, вторые процессам дегидратации и разложению веществ. Рассматривая поведение смесей окислов неодима и циркония (кривая 2) при нагревании, следует отметить эндотермический эффект при 160° , характеризующий, вероятно, удаление адсорбционной и конституционной воды. Эндоэффекты при 410° и 560°C (они повторяются и на других кривых) связаны с разложением карбонизованного неодима.

На возможность карбонизоваться Nd_2O_3 указывают в своих работах Н.А. Торопов и Т.П. Киселева [4].

Экзоэффекты при $640, 700^\circ\text{C}$ связаны, по-видимому, с образованием низкотемпературных боратов неодима и циркония [5].

При 1100°C происходит образование промежуточного соединения [6], отвечающего формуле $\text{Zr}_9\text{Nd}_2\text{O}_{21}$ с теплотой образования из окислов $\Delta Q = 40$ ккал/моль и энтальпией образования $\Delta H_{\text{Zr}_9\text{Nd}_2\text{O}_{21}} = -28,12$ ккал/моль. Как справедливо отмечают авторы [6], промежуточным продуктом является твердый раствор. Образование промежуточного твердого раствора объясняется меньшей энергией активации по сравнению с энергией активации конечного продукта.

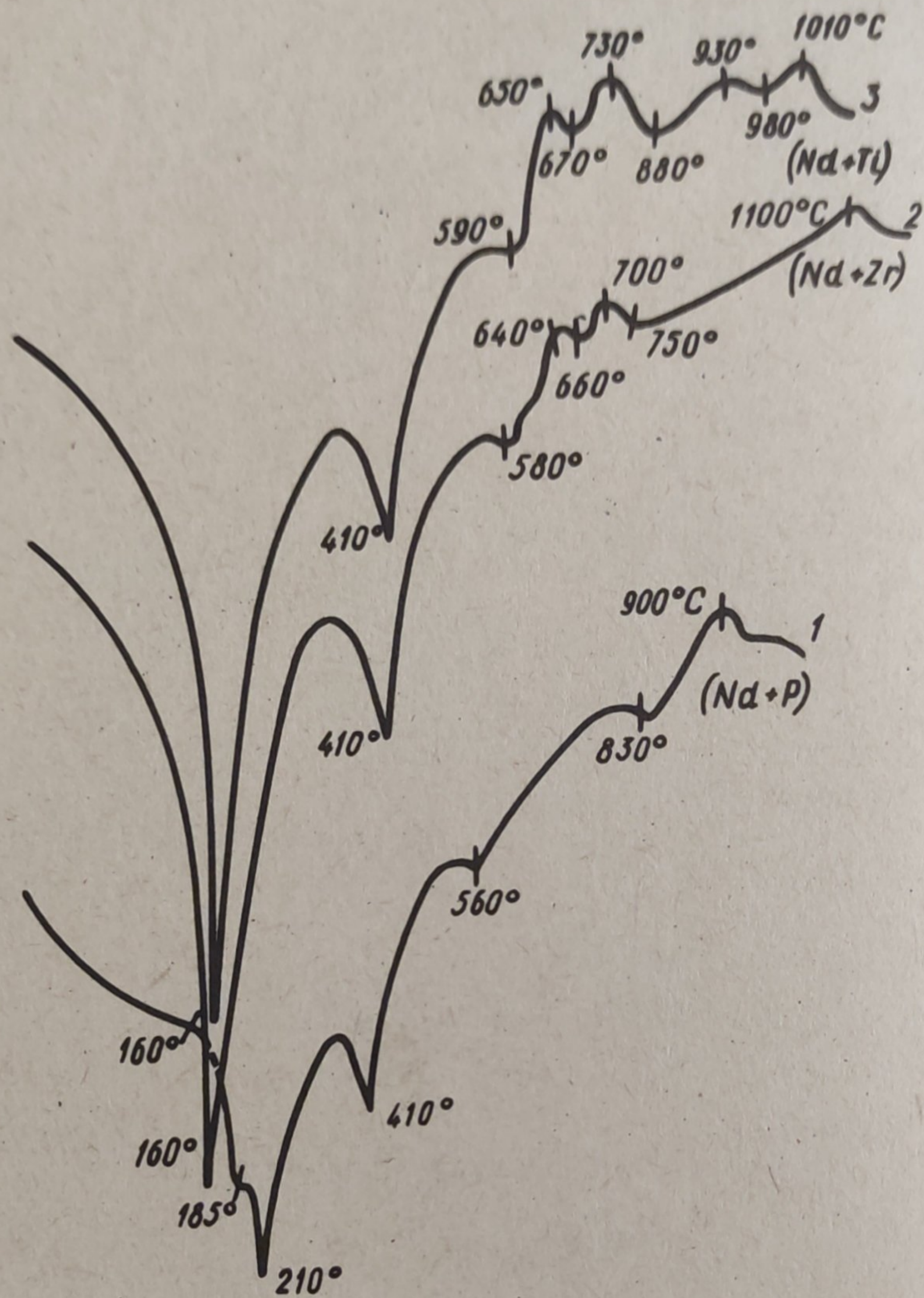


Рис. 2. Термограммы смесей: 1 - $\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$, 2 - $\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$, 3 - $\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$.

При добавлении к Nd_2O_3 , который имеет большой ионный радиус ($r_{\text{Nd}^{+3}} = 1,04 \text{ \AA}$) - высокотемпературной формы с параметрами решетки $a = 3,831 \text{ \AA}$, $c = 5,99 \text{ \AA}$, $c/a = 1,56$ и кристаллизующийся в чистом виде в гексагональной форме, окислов с меньшим ионным радиусом $r_{\text{Zr}^{+4}} = 0,77 \text{ \AA}$ образуются твердые растворы [3].

Замена в окиси неодима части катионов на цирконий вызывает изменение дефектности по кислороду в решетке окисла.

В фазе, содержащей 43-45 моль % ZrO_2 и отвечающей кубической структуре, дефектность снижается до 17,5-18,2 % по сравнению с 25% моноклинной формы чистого окисла. В каждой элементарной ячейке этого твердого раствора 8-10 ато-

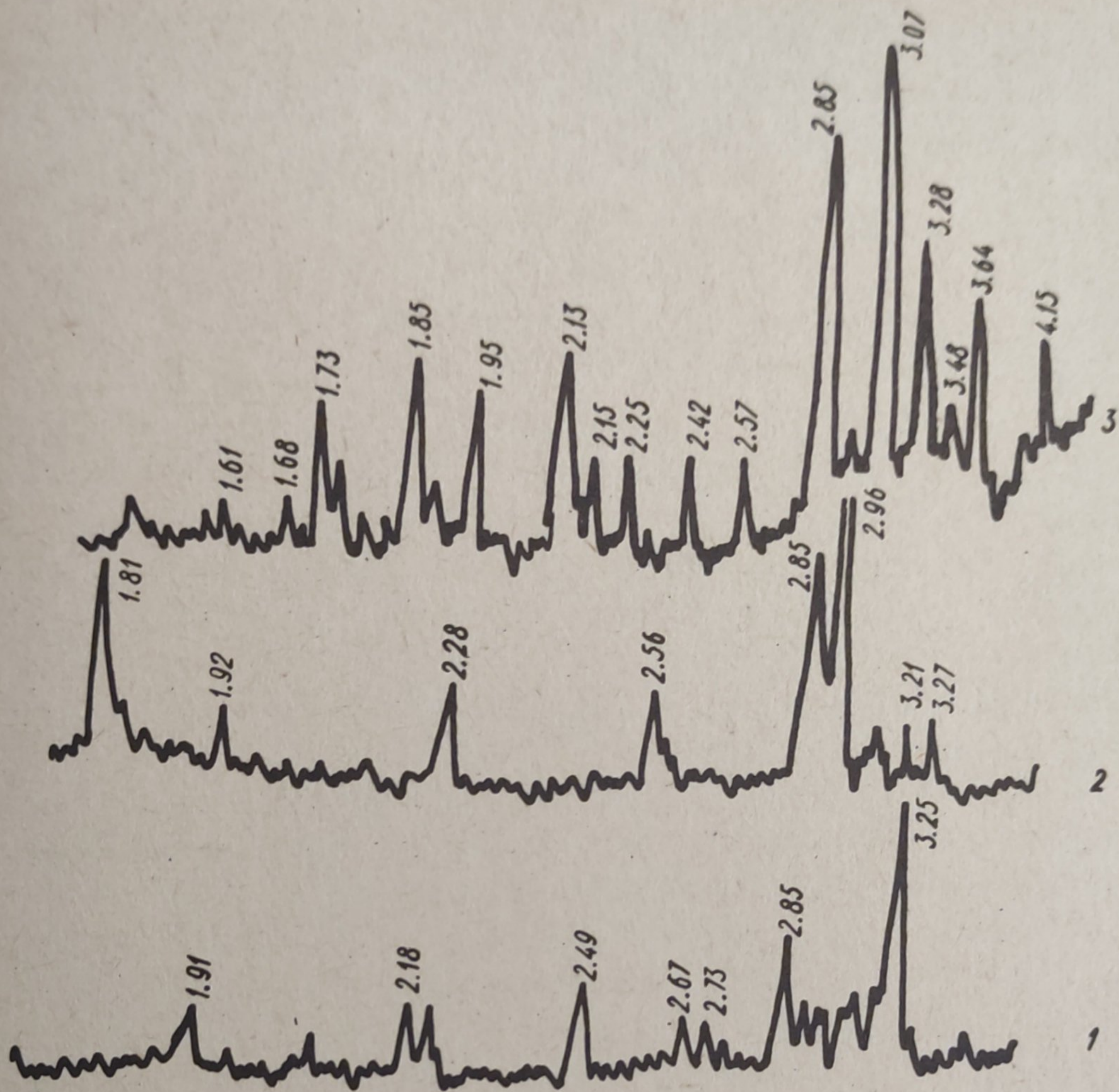


Рис. 3. Рентгенограммы смесей состава: 1 - $\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$, 2 - $\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$, 3 - $\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$, термообработанных при температуре 1200°C в течение 2 ч.

мов неодима замещены на ZrO_2 , что вносит в ячейку дополнительно 4-5 атомов кислорода.

Твердый раствор имеет ограниченную область существования. Он зависит не только от состава, но и от температуры.

При температуре выше 1500°C он переходит в конечный продукт $\text{Zr}_2\text{Nd}_2\text{O}_7$.

Относительная устойчивость метастабильных форм, а также пути их превращения в устойчивые равновесные фазы сильно зависят от состава твердого раствора. При добавке ZrO_2 в количестве $\geq 0,5$ моля к окиси неодима повышается температура перехода метастабильной кубической формы в гексагональную. При введении 1,0 моля ZrO_2 метастабильная куби-

ческая форма сначала переходит в моноклинную (см. рис. 3) и только при высоких температурах образуется равновесный конечный продукт.

В смеси окислов неодима и титана при нагревании (рис. 2, кривая 3) наблюдаются экзоэффекты при 650° и 730°C , связанные, как и в случае 1, с образованием низкотемпературных боратов. Эндоэффекты при температурах 670° , 880° , 980°C связаны с полиморфными превращениями.

Экзоэффекты при 930° и 1010°C указывают на возможность образования нового соединения, структуру которого требуется исследовать. Можно предположить, что это соединение может иметь структуру перовскита [7] по аналогии с BaTiO_3 . Структуру перовскита образуют крупные катионы и анионы, которые создают плотно упакованную решетку. Октаэдрические пустоты в этой решетке заполнены более мелкими, но с более высоким зарядом ионами Ti^{+4} .

Некоторые авторы считают [8, 9], что для редкоземельных элементов с большим ионным радиусом характерно образование соединений со структурой перовскита [8].

В данном случае можно предположить, что образуется $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Проведенные нами предварительные петрографические исследования показывают, что это соединение кристаллизуется в ромбической форме с показателем преломления, близким к рутилу ($n_{\text{ср}} = 2,65$) [7]. Однако пиротитаната неодима образуется судя по петрографическим исследованиям, электронной микроскопии, рентгенографии 20%.

Наряду с пиротитанатом неодима присутствует рутил (кристаллы волокнистого габитуса) и Nd_2O_3 в тригональной форме. По-видимому, при более высокой температуре может полностью выделиться новая кристаллическая фаза ($\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$).

При нагревании смеси окислов неодима и фосфора (рис. 1, кривая 1) наблюдаются эндоэффекты, которых нет у других смесей. Глубокий эндоэффект при 185° , 210°C соответствует процессу разложения однозамещенного фосфата аммония и удалению аммиака.

Другие же эффекты на кривой ДТА характерны для декарбонизации окиси неодима.

При температуре 900°C (экзотермический эффект), очевидно, происходит образование фосфата неодима. Это подтверждает рентгенофазовый анализ (рис. 3).

Фосфаты редкоземельных элементов, как указывается в литературе [9], обладают структурой гиттанита или циркона

до 1100°C . При медленном нагревании до 1000°C получается устойчивая структура типа циркона. В частности NdPO_4 кристаллизуется в моноклинной форме с параметрами ячейки $a = 6,72 \text{ \AA}$, $b = 6,93 \text{ \AA}$, $c = 6,37 \text{ \AA}$.

При более высоких температурах может происходить в результате полиморфных превращений образование гиттанита с гексагональной структурой (параметры ячейки $a = 6,99 \text{ \AA}$, $c = 6,35 \text{ \AA}$). В интервале температур $1180 - 1400^{\circ}$ присутствуют обе формы гиттанита и циркона. Лишь при температуре 1400° и выдержке при этой температуре в течение 14 ч проявляется полностью структура гиттанита.

Таким образом, проведенный комплекс исследований позволяет сделать заключение о возможности использования синтезированных соединений в качестве керамических пигментов. Все синтезированные соединения обладают достаточной термостойкостью в области закрепления красок.

Краски на основе полученных продуктов могут быть использованы как для надглазурных, так и для подглазурных красок.

Л и т е р а т у р а

1. Г.И. Журавлева. Химия и технология ферритов. Л., 1970.
2. У.Д. Кингери. Введение в керамику. М., 1970.
3. В.Б. Глушкова. Полиморфизм окислов редкоземельных элементов. Л., 1967.
4. М.А. Торопов, Т.П. Киселева. Работы в области физико-химии и технологии силикатов, вып. ЛТИ им. Ленсовета. Л., 1961.
5. В.В. Кондратьева. Рентгенографический указатель боратов. Л., 1969.
6. В.А. Кржижановская, В.Б. Глушкова. Изв. АН СССР. Серия "Неорганические материалы", т. УИИ, № 1, 127. (1972).
7. А.Н. Винчелл, Г. Винчелл. Оптические свойства искусственных минералов. М., 1967.
8. К.И. Портной, Н.И. Тимофеева, С.Е. Салибеков, И.В. Романович. Изв. АН СССР. Серия "Неорганические материалы", т. У1, № 1, 91 (1970).
9. Н. Schwarz. Anorg. Chem., 1, 323 (1963).