

УДК 541.127:661.865

А.И.ВОЛКОВ, О.Н.КОМШИЛОВА,
В.Н.КУПРЕЕВ, канд-ты хим.наук,
Г.И.НОВИКОВ, д-р хим.наук (БТИ)

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ ВОЛЬФРАМАТОВ РЗЭ

С целью установления оптимальных условий синтеза вольфраматов РЗЭ была исследована кинетика образования $\text{Er}_2(\text{WO}_4)_3$, $\text{Yb}_2(\text{WO}_4)_3$ и $\text{Er}_6\text{WO}_{12}$, $\text{Yb}_6\text{WO}_{12}$.

Учитывая возможное снижение химической активности, предварительное прокаливание оксидов перед их смешиванием не проводили. По данным седиментационного анализа, основная масса частиц имела размер менее 2 мкм после их совместного перетирания в агатовой ступке.

Степень протекания реакции α определялась количественным фазовым

анализом, основанным на различной растворимости исходных оксидов и продуктов их взаимодействия в различных растворителях.

С использованием полученных экспериментальных данных построены соответствующие кривые, выражающие зависимость количества образовавшегося вольфрамата от продолжительности процесса спекания при данной температуре (рис. 1 и 2).

Реакции между оксидами РЗЭ (Ln_2O_3) и вольфрамовым ангидридом (система $\text{Ln}_2\text{O}_3 + 3\text{WO}_3$) начинаются при $500-600^\circ\text{C}$, и вплоть до температуры полиморфного превращения WO_3 (750°C) протекают относительно медленно. Можно полагать, что в начальной стадии процесса в порошкообразной смеси исходных веществ имеет место поверхностная диффузия, и реакция протекает на границах соприкасающихся фаз. По мере ее протекания исходные оксиды покрываются продуктом реакции и непосредственный контакт между ними нарушается. Дальнейшая реакция между уже пространственно разделенными исходными веществами может осуществляться только путем истинной диффузии оксидов через слой продуктов реакции. Ориентировочная оценка для низкотемпературной области ($600-700^\circ\text{C}$) кажущейся энергии активации (E) диффузии исходных оксидов через слой вольфрама в системе $\text{Er}_2\text{O}_3 + 3\text{WO}_3$ дает значение $18 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ и для $\text{Yb}_2\text{O}_3 + 3\text{WO}_3$ — $38 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$.

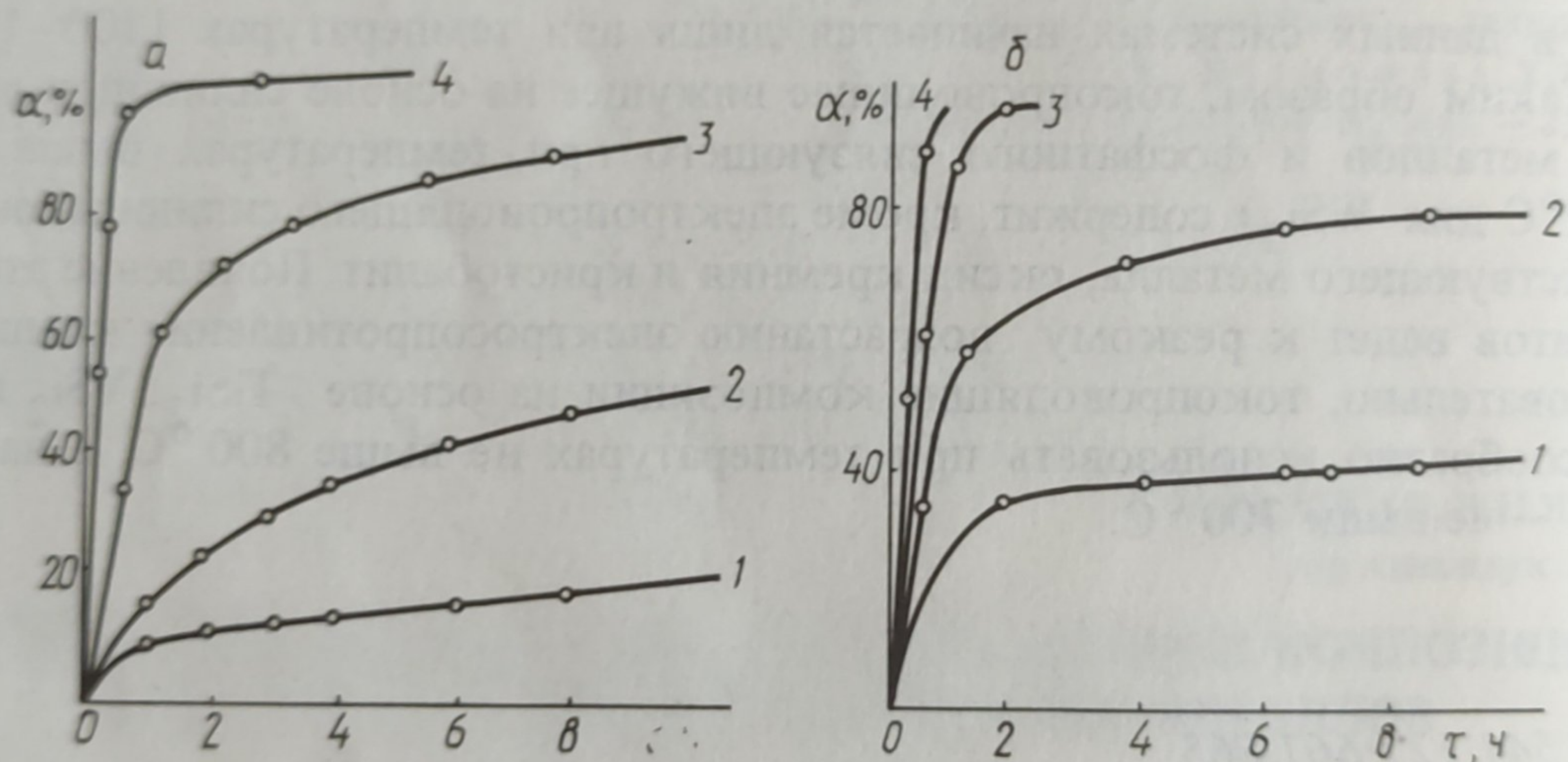


Рис. 1. Количество образовавшегося а — $\text{Er}_2(\text{WO}_4)_3$, б — $\text{Yb}_2(\text{WO}_4)_3$ в зависимости от времени; 1 — 600°C , 2 — 700°C , 3 — 800°C , 4 — 900°C .

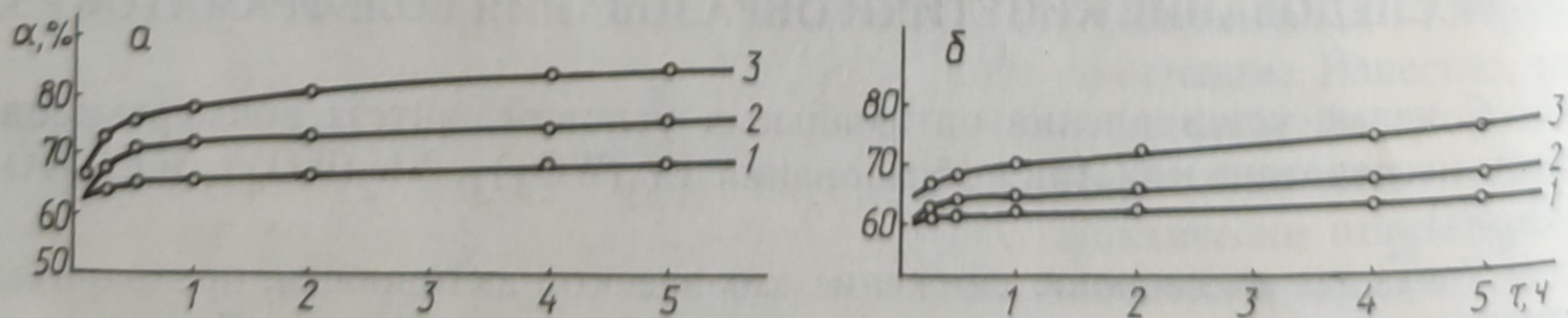


Рис. 2. Количество образовавшегося продукта в зависимости от времени при размере частиц взаимодействующих оксидов: а — менее 1 мкм , б — $2-3 \text{ мкм}$. Система $\text{Er}_2\text{O}_3:\text{WO}_3 = 3:1$; 1 — 1200°C , 2 — 1350°C , 3 — 1450°C .

Выше 750°C — температуры полиморфного превращения WO_3 — скорость реакции заметно возрастает, и при 900°C реакция между оксидами протекает практически до конца за сравнительно небольшой промежуток времени.

По сравнению с системой $\text{Ln}_2\text{O}_3 + 3\text{WO}_3$ следует отметить прежде всего более высокие температуры спекания в системе $3\text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{WO}_3$.

Замечено, что добавление оксидов магния или кальция (1–2 моль %) приводит к значительному уплотнению керамики для данного состава. Кинетические кривые, представленные на рис. 3 и 4, указывают также на значительное влияние дисперсности исходных оксидов на скорость реакции.

Математическая обработка полученных опытных данных позволила определить энергию активации взаимодействия частиц размером 2–3 мкм $66 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $75 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ для частиц $< 1 \text{ мкм}$.

Все линии на рентгенограммах образующихся продуктов $\text{Er}_6\text{WO}_{12}$ и $\text{Yb}_6\text{WO}_{12}$ удовлетворительно индицируются в предположении тетрагонально искаженной флюоритной ячейки. На рентгенограммах ($t = 1200^{\circ}$, отжиг 24 ч) присутствует некоторое количество слабых линий, которое можно, очевидно, объяснить присутствием примесных фаз.