

ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
 НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА АЛЮМИНИЯ

С. А. БАБАЯН, К. А. КОСТАНЫАН и Дж. А. ГЕДАКЯН

Поступило 24 VII 72

Изучены твердые растворы на основе титаната алюминия. Показано, что особенности структуры Al_2TiO_5 определяют характер коэффициента термического линейного расширения. Сделана попытка объяснить аномалию механизма изменения КТР титаната алюминия.

Рис. 3, табл. 2, библиографических ссылок 7.

Титанат алюминия (Al_2TiO_5) представляет большой интерес как основа для получения материалов с низким коэффициентом термического линейного расширения (КТР). Однако он устойчив лишь при температурах выше $1000^\circ C$, плохо спекается, а эти обстоятельства препятствуют его применению как керамического огнеупорного материала.

Для стабилизации титаната алюминия и улучшения его эксплуатационных свойств были использованы многие тугоплавкие окислы [1—4]. Однако некоторые окислы, улучшая спекание, резко снижают его огнеупорность, другие отрицательно влияют на КТР.

Свойства титаната алюминия согласно [1, 2, 5—7] приводятся в табл. 1.

Таблица 1

Формула титаната	t плавления, $^\circ C$	Полиморф. превращ., $^\circ C$	Увелич. объема при спек. ($1700^\circ C$)	Параметры решетки, А			Уд. вес, г/см ³	Оптические свойства			КТР, $\alpha \cdot 10^{-7}$ 1/град.
				a	b	c		N_g	N_p	$N_g - N_p$	
Al_2TiO_5	1860	$\beta \rightarrow \alpha$ 1820° ув. объема 6,4%	14,6%	3,6	9,63	9,60	3,63	1,99	1,95	0,04	7—8

По Ямагучи [5] кристаллическая структура Al_2TiO_5 построена по типу псевдобрукита [Fe_2TiO_5]. Ионы кислорода образуют вокруг ионов четырехвалентного титана несколько деформированные октаэдры, которые по 001 противоположными вершинами связаны в цепочки. Можно предположить, что Al^{3+} окружен тетраэдрически.

Показано [6], что Al^{3+} также окружен октаэдрически, однако Al октаэдры очень сильно деформированы. Из сказанного видно, что структуры подобного типа уложены не максимально плотно, поэтому могут образовывать широкую гамму твердых растворов. Было показано также, что аносовиты [7] Ti_3O_5 [$Ti_2^{3+} Ti^{4+} O_5$], $MgTi_2O_5$, Al_2TiO_5 , Fe_2TiO_5 , и т. д. образуют одну изоморфную группу. Измерения КТР тита.

ната алюминия обнаружили широкий гистерезис при охлаждении образцов, который, очевидно, связан с особенностями структуры Al_2TiO_5 [1, 6].

Исходя из вышеизложенного, нами в качестве стабилизаторов и спекателей титаната алюминия применены $MgTi_2O_5$, Fe_2TiO_5 , Mg_2SiO_4 , образующие с Al_2TiO_5 твердые растворы.

В качестве исходных материалов при синтезе использовались: TiO_2 , Al_2O_3 , MgO — марки ч.ч., SiO_2 — обогащенный кварцевый песок (содержание окислов железа до 0,023%).

Состав образцов в молях приводится в табл. 2.

Таблица 2

№ образца	Серия I		№ образца	Серия II		№ образца	Серия III	
	Al_2TiO_5 , моли	$MgTi_2O_5$, моли*		Al_2TiO_5 , моли	Fe_2TiO_5 , моли*		Al_2TiO_5 , моли	Mg_2SiO_4 , моли*
11	1	0,2	21	1	0,02	31	1	0,05
12	1	0,3	22	1	0,04	32	1	0,075
13	1	0,4	23	1	0,06	33	1	0,10
14	1	0,5	24	1	0,08	34	1	0,125
15	1	0,6	25	1	0,10	35	1	0,15

* Количество молей стабилизаторов подобрано таким образом, чтобы общее количество окисла-примеси (MgO , Fe_2O_3 , SiO_2) не превышало 5–7 вес. %.

Образцы готовились мокрым способом. Перед прессовкой к шихте добавлялось 4% (по весу) органической связки (поливиниловый спирт). Образцы размером $50 \times 10 \times 10$ мм прессовались под давлением 500 кг/см^2 , высушивались и обжигались при $1500\text{--}1550^\circ$. Контроль полноты синтеза образцов проводился рентгенографическим (УРС-50ИМ) и кристаллографическим (иммерсия, МИН-8) методами анализа. После обжига определялся их объемный вес. КТР измерялся на dilatометре ДКВ-1.

Твердые растворы Al_2TiO_5 — $MgTi_2O_5$. Макроскопически образцы представляют собой образования белого цвета. Плотность (объемная) $2,6\text{--}2,8 \text{ г/см}^3$. Под микроскопом наблюдаются высокопреломляющие призматические кристаллы. Двупреломление высокое, погасание прямое, удлинение кристаллов положительное. Наблюдается слабый плеохроизм.

Рентгенографически обнаружено образование гетеровалентных твердых растворов ($3Mg^{2+} \rightarrow 2Al^{3+}$). Параметры ячейки твердого раствора по сравнению с чистым титанатом алюминия увеличены: $a = 3,71$; $b = 9,69$; $c = 9,65 \text{ \AA}$ (образец 15).

На рис. 1 представлены кривые dilatометрического измерения образцов. На всех образцах наблюдается гистерезис. С увеличением количества $MgTi_2O_5$ в решетке титаната алюминия увеличивается коэффициент линейного расширения.

Твердые растворы Al_2TiO_5 — Fe_2TiO_5 . Макроскопически образцы представляют собой образования серо-зеленого цвета, причем с увеличе-

нием количества Fe_2TiO_5 «зелень» увеличивается. Под микроскопом наблюдаются кристаллы титаната алюминия. Плеохроизм образцов усиливается, их плотность (объемная) равна 2,3—2,5 г/см³.

На рентгенограммах изменения параметров элементарной ячейки не наблюдается.

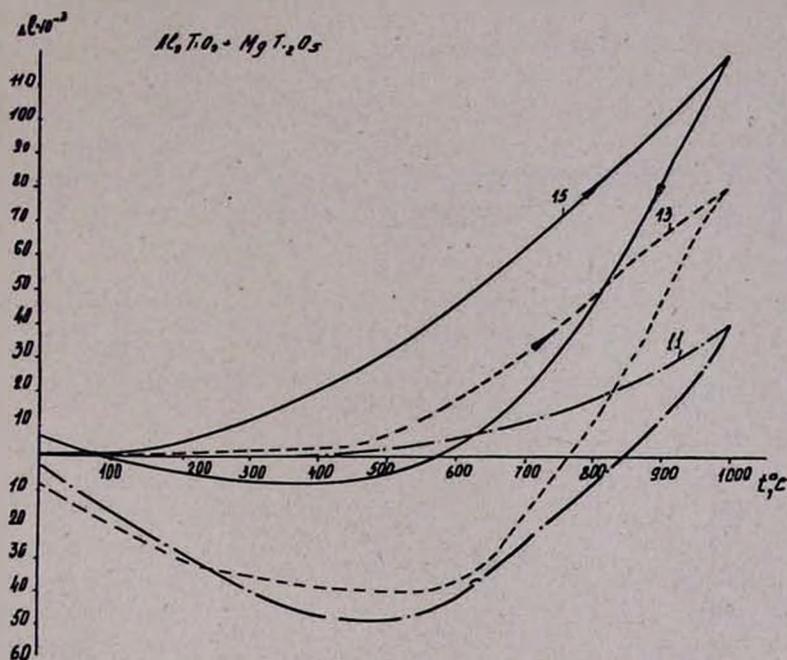


Рис. 1. Кривые дилатометрических измерений образцов твердых растворов Al_2TiO_5 — MgTi_2O_5 .

Дилатометрические измерения (рис. 2) показали, что с увеличением количества Fe_2TiO_5 КТР материала уменьшается. Отмечается также некоторое снижение плотности и прочности образцов. В [2] отмечается, что Fe_2TiO_5 стабилизирует титанат алюминия, однако очевидно, что увеличение количества титаната железа в титанате алюминия может привести к уменьшению термостойкости (т. пл. $\text{Fe}_2\text{TiO}_5 = 1420^\circ$).

Твердые растворы Al_2TiO_5 — Mg_2SiO_4 . Макроскопически образцы представляют собой образования белого цвета, объемная плотность которых—3,2—3,48 г/см³. Рентгенографически обнаружены только отражения титаната алюминия. Изменение параметров решетки не наблюдается. Под микроскопом видны призматические кристаллы титаната алюминия. Плеохроизм отсутствует. Дилатограммы образцов представлены на рис. 3.

КТР образцов резко понижается с увеличением количества ортосиликата магния. Образец 35 во всем интервале температур (20—900°) имеет отрицательное значение КТР. Наблюдается гистерезис.

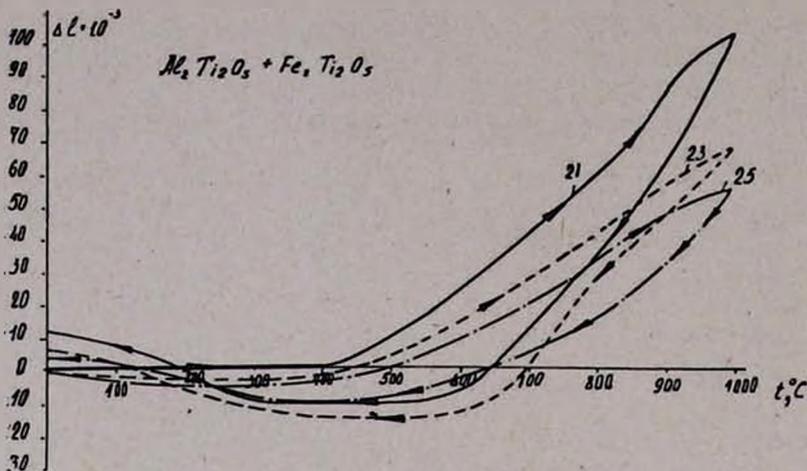


Рис. 2. Кривые dilatометрических измерений образцов твердых растворов $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{—Fe}_2\text{TiO}_5$.

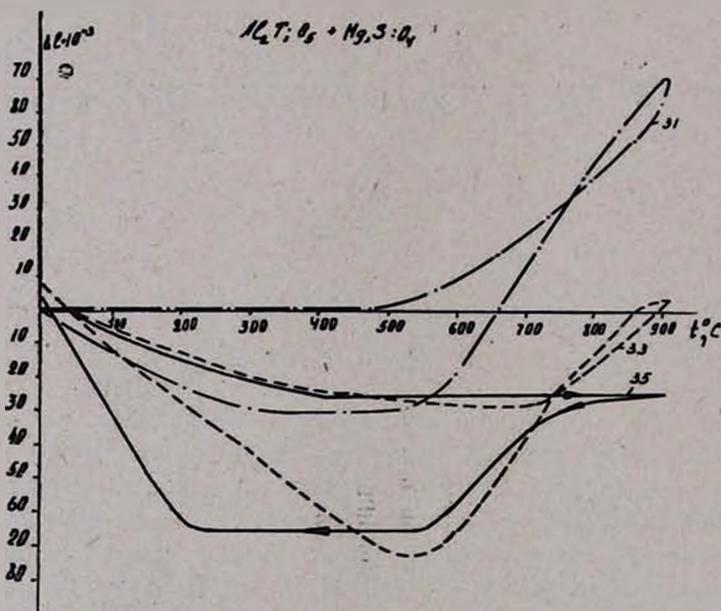


Рис. 3. Кривые dilatометрических измерений образцов твердых растворов $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{—Mg}_2\text{SiO}_4$.

Интересен механизм изменения КТР у аносовитов и титаната алюминия в частности. У чистого аносовита Ti_2O_5 ($\text{Ti}_2^{3+} + \text{Ti}^{4+} + \text{O}_5$) часть титана имеет валентность 3. Пока нет непосредственных экспериментальных данных для удовлетворительного объяснения механизма изменения КТР у аносовитов, однако рассмотрение их структуры позволяет считать, что вероятная причина сжатия подобных веществ при нагревании в определенном интервале температур—скручивание октаэдров $[\text{TiO}_6]$

в спираль. Частичное замещение ионов титана ионами алюминия нарушает однородность структуры, увеличивает связь между ионами и облегчает скручиваемость октаэдров, что сопровождается понижением КТР. Замещение иона алюминия более крупными ионами (Fe, Mg, Cr, Co, Ni и т. д.) затрудняет скручиваемость октаэдров, т. к. увеличивается расстояние между ними. Ион кремния, во-первых, имеет меньший ионный радиус, чем ионы Al и Ti, во-вторых, требует только тетраэдрического окружения, что резко уменьшает расстояния между ионами Ti через мостик —O—Si—O—. Ввиду этого скручиваемость октаэдров [TiO₆] резко увеличивается, что приводит к отрицательному КТР образцов, содержащих в своем составе ион кремния.

Поэтому дальнейшее изучение титаната алюминия для получения образцов с нулевым КТР нужно проводить в системе TiO₂—Al₂O₃—MgO—Fe₂O₃—SiO₂ с учетом структурных особенностей Al₂TiO₅.

ԱՆՅՈՒՄԻՆԻՈՒՄԻ ՏԻՏԱՆԱՏԻ (Al₂TiO₅) ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ԳՈՑԱՑՈՂ ՊԻԼԻ ԼՈՒԾՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԴԻԼԱՏՈՄԵՏՐԻԿ ՈՒՍՈՒՄՆԱՄԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ս. Ա. ԲԱԲԱՅԱՆ, Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ և Զ. Ա. ԳՅՈՂԱԿՅԱՆ

Զերմային ընդարձակման գործակցի որոշման միջոցով ուսումնասիրված են Al₂TiO₅ և MgTi₂O₅, Fe₂TiO₅, Mg₂SiO₄ միացությունների միջև գոյացող պինդ լուծույթները: Վերջիններիս գոյացման իսկությունն ստուգված է ռենտգենագրաֆիկ և բյուրեղաօպտիկական եղանակներով: Պարզված է, որ կոնցենտրացիայի մեծացումը MgTi₂O₅-ի դեպքում հանգեցնում է պինդ լուծույթների շերմային ընդարձակման գործակցի մեծանալուն, իսկ Fe₂TiO₅ և Mg₂SiO₄-ի դեպքում՝ նվազելուն: Ելնելով Al₂TiO₅-ի և Mg⁺², Fe⁺³, Si⁺⁴ իոնների կառուցվածքային առանձնահատկությունից, փորձ է արված տալու ստացված օրինաչափության տեսական բացատրությունը:

DILATOMETRIC RESEARCH OF SOLID SOLUTIONS ON THE BASIS OF THE ALUMINIUM TITANATE

S. A. BABAYAN, K. A. KOSTANIAN and J. A. GEODAKIAN

By the method of dilatometry solid solutions of MgTi₂O₅, Fe₂TiO₅ and Mg₂SiO₄ with aluminium titanate have been studied. It has been shown that the characteristic changes of the linear coefficient of thermal expansion is determined by the structural features of Al₂TiO₅ and the size of Mg²⁺, Fe³⁺ and Si⁴⁺ ions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. S. M. Lang, C. L. Filmer, L. H. Maxwell, J. Res. Nat. Bur. St., 48, 298 (1952).
2. M. Homeln, Bull. Soc. Trang. Cream., 11, 14 (1951).
3. W. O. Milligan, B. G. Holms, J. Phys. Chem., 57, 11 (1953).
4. В. А. Брон, ДАН СССР, XXX, 4, 661 (1951).
5. J. Lamaguchi, J. Jap. Ser. Ass., 52, 613, 6 (1944).
6. Г. С. Жданов, А. А. Русаков, ДАН АН СССР, 82, 901 (1952).
7. Д. С. Белякин, В. В. Лапин, Б. В. Иванов, Петрография технического камня, Изд. АН СССР, М., 1952.