

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.811/814:456.56

О ВЛИЯНИИ ОКИСИ МЕДИ НА СПЕКАЕМОСТЬ SnO_2 .

Дж. А. ГЕДАКЯН, К. А. КОСТАНЯН, Л. Г. УНАНЯН и Л. Т. ГРИГОРЯН

Поступило 28 VI 1974

Исследовано спекание двуокиси олова в присутствии металлической меди или ее окислов до 1400° . Установлено отсутствие химического взаимодействия между оксидами меди и олова. Сделана попытка объяснить механизм спекания по закономерностям активированного спекания. Определены оптимальная концентрация активатора и оптимальная температура обжига изделий из SnO_2 .

Рис. 3, табл. 2, библиографических ссылок 8.

Перспективность двуокиси олова в качестве основы электродов электростекловаренных печей общеизвестна [1,2]. Однако плохая спекаемость чистой SnO_2 [3] заставляет изыскивать различные возможности для получения высокоплотных материалов. Наиболее эффективно введение в SnO_2 при спекании незначительных концентраций окислов различных металлов. Установлено, что эффективность примесных окислов в значительной степени обуславливается присутствием окиси меди [1], обеспечивающей в сочетании с другими оксидами получение материала с плотностью, близкой к теоретической [4]. Однако механизм спекания двуокиси олова в присутствии примесных окислов, в том числе и окиси меди, изучен недостаточно. Не исследованы также богатые оловом области системы $\text{SnO}_2\text{—CuO}$.

В настоящей работе методами дериватографии (ОД-102) и dilatометрии (ДКВ) исследован процесс обжига SnO_2 , содержащей примеси Cu , Cu_2O и CuO , с целью выяснения механизма влияния окиси меди на спекаемость SnO_2 , а также целесообразности введения ионов меди в той или иной форме. Изучено также влияние температуры обжига на плотность чистой и легированной окисью меди SnO_2 .

Параллельно для сравнения исследовались смеси $\text{Cu—Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu}_2\text{O—Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO—Al}_2\text{O}_3$. Поведение чистых окислов олова, алюминия и меди при нагревании на воздухе нами было исследовано ранее [5,6].

Применялись порошкообразная медь и окислы марки «ч.д.а.». Окиси олова и алюминия заранее прокаливались на воздухе при 1200° 2 часа. Гранулометрический состав исходных веществ приведен в табл. 1.

Таблица 1

Гранулометрический состав порошков

Порошок	Распределение по размерам частиц (мм), масс. %								
	0,63	0,63÷ 0,32	0,32÷ 0,20	0,20÷ 0,10	0,10÷ 0,08	0,08÷ 0,063	0,063÷ 0,05	0,05÷ 0,04	0,04
SnO ₂	0,04	0,45	0,75	2,46	7,45	12,34	9,26	16,30	49,95
Cu	4,54	14,74	11,40	25,18	5,81	11,15	9,25	10,23	7,76
Cu ₂ O	0,16	0,31	0,63	6,00	2,45	7,00	5,40	8,82	69,10
CuO	0,06	17,00	11,42	15,4	7,32	12,00	11,94	17,20	7,63

В качестве инертного вещества в дериватографических опытах использовалась прокаленная при 1200° двуокись олова. Образцы для дилатометрических испытаний, а также для определения изменения плотности в зависимости от температуры обжига, изготовлялись сухим прессованием под давлением 1000 кг/см² в виде параллелепипедов размерами 10×10×50 мм. Дилатограммы снимались в ступенчато-изотермическом режиме: нагрев—50 град/10 мин, выдержка—10 мин. Фазовый состав продуктов обжига проверялся рентгенофазовым анализом (УРС-50-ИМ).

Дериватографические исследования проводились в широкой области концентраций металлической меди и ее окислов в SnO₂ и Al₂O₃ (0,5—10,0 масс. %). Дериватограммы практически оказались идентичными, что указывает на независимость механизма влияния примесей от их концентрации. В качестве примера на рис. 1 приведены дериватограммы SnO₂ и Al₂O₃, содержащих 5 масс. % Cu, Cu₂O или CuO. Первые два максимума на кривых 3а и 3б отвечают процессу окисления металлической меди. Он протекает двустадийно, причем степень окисления в первой стадии составляет около 5% от веса меди. Можно полагать, что в этой стадии происходят образование и рост закисной пленки на поверхности частиц металлической меди. Окисление закиси меди протекает одностадийно. Его температурные границы совпадают с границами второй стадии окисления металлической меди. Конечным продуктом обеих реакций является окись меди. Сравнительно небольшая скорость и широкие температурные границы указывают на диффузионный характер процессов окисления металлической меди и ее закиси. Небольшое повышение веса образцов, содержащих CuO, при нагревании до 1000° объясняется наличием примесной закиси меди в исходной окиси, что было подтверждено рентгенофазовым анализом.

Участки дериватограмм в интервале 1010—1090° отвечают термическому разложению окиси меди. Продуктами этого разложения являются кристаллическая закись меди и газообразный кислород. Сравнительно низкая степень разложения CuO в смесях с Al₂O₃ (табл. 2) объясняется образованием алюмината меди [7]. Форма кривых выше 1090° отвечает вторичному окислению закиси меди с образованием расплава состава Cu₅O₈ [6].

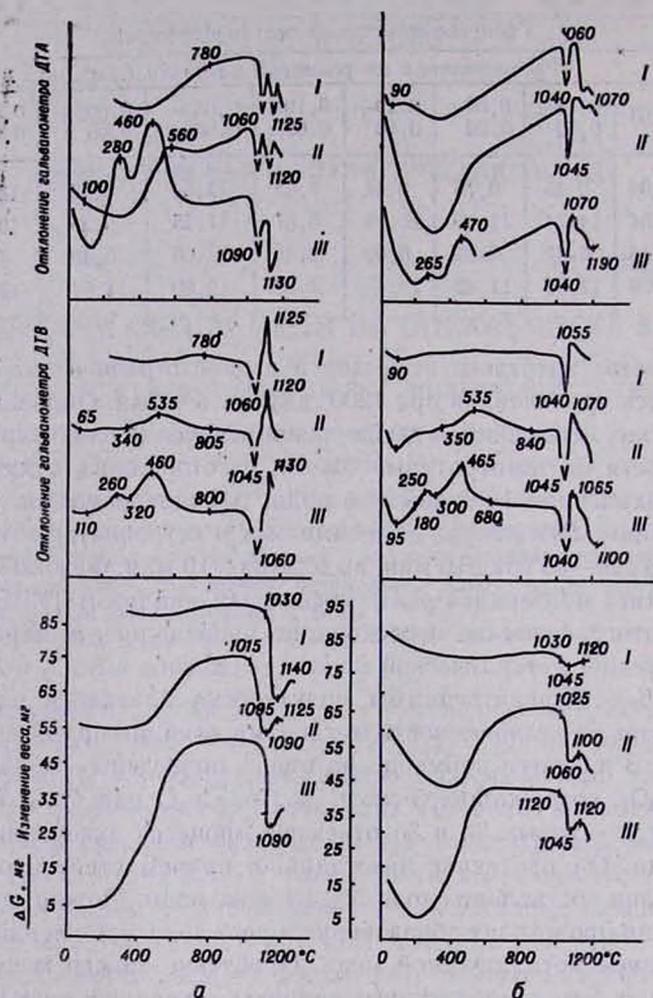


Рис. 1. Дериваграммы исследованных образцов. а — I — 7% CuO в SnO₂; II — 5% Cu₂O в SnO₂; III — 5% Cu в SnO₂. б — I — 5% CuO в Al₂O₃; II — 5% Cu₂O в Al₂O₃; III — 5% Cu в Al₂O₃.

Таким образом, дериватографические исследования установили отсутствие химического взаимодействия двуокиси олова с металлической медью или ее оксидами вплоть до 1200°, а также отсутствие образования твердых растворов. Эти выводы были подтверждены результатами рентгенофазовых исследований продуктов обжига. В этих условиях сравнительно высокая термическая инертность CuO делает ее предпочтительной для применения в качестве интенсификатора процесса обжига изделий из SnO₂.

Дилатометрические исследования показали, что температура начала усадки образцов, обусловленная их спеканием, по мере увеличения концентрации CuO до 1% резко падает с 1085 до 815°, а затем, вплоть до эквивалентной концентрации (34,5 масс%), остается практически постоян-

Таблица 2

Условия и результаты дериватографических опытов

Рис., кривые	Состав образца, масс. %	Навеска, мг	Нагрев, град/мин	Глубина окис. Cu или Cu ₂ O* до CuO, %	Глубина разлож. CuO до Cu ₂ O, %	Глубина вторичн. окисл. Cu ₂ O до Cu ₂ O ₃ , %
1а	I CuO—7, SnO ₂ —93	3481	5,0	5,8	100,0	82
	II Cu ₂ O—5, SnO ₂ —95	3600	5,7	99,4	100,0	82
	III Cu—5, SnO ₂ —95	3811	5,6	100,0	100,0	85
1б	I CuO—5, Al ₂ O ₃ —95	1659	5,7	7,3	47,0	100
	II Cu ₂ O—5, Al ₂ O ₃ —95	1680	5,6	100,0	64,0	92
	III Cu—5, Al ₂ O ₃ —95	1476	5,4	96,5	49,0	85

* В опытах 1а—I и 1б—I указано содержание Cu₂O в исходной окиси меди.

ной (рис. 2). Резкое снижение температуры спекания в области незначительных концентраций CuO и дальнейшее ее постоянство в условиях отсутствия химического взаимодействия или образования твердых растворов между окислами меди и олова указывает на активационный характер процесса спекания SnO₂ в присутствии CuO. Действительно, поскольку процессы поверхностной диффузии, а следовательно, и интенсивность спекания зависят только от наличия, а не толщины поверхностной пленки активатора вокруг частичек основного компонента, то при активированном спекании следует ожидать зависимость спекания от концентрации лишь в пределах концентрации активатора, недостаточной для образования этой пленки.

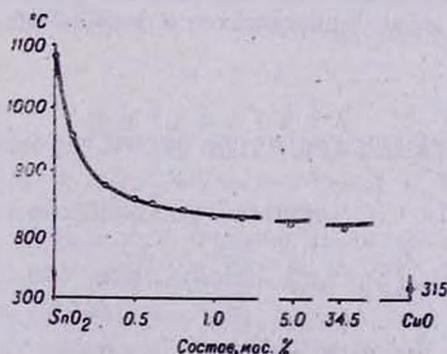


Рис. 2. Изменение температуры начала усадки образцов в системе SnO₂—CuO.

Можно полагать, что в отсутствие жидкой фазы при 850—900° активация частичек SnO₂ в присутствии окиси меди происходит по механизму твердофазного припекаания взаимно нерастворимых тел [8]. На этом

этапе плотность образца повышается незначительно (рис. 3, кр. 2)*. В интервале $900-1150^\circ$ в результате образования закиси меди, а затем расплава Cu_2O диффузионные процессы на поверхности раздела фаз прогрессируют и плотность интенсивно повышается. После образования жидкой фазы температурная зависимость диффузии уменьшается, что приводит к незначительному изменению плотности с повышением температуры. Плотность образца из чистой окиси олова (рис. 3, кр. 1) начинает расти только при температурах обжига, превышающих 1100° , и проходит через максимум, наблюдаемый при 1350° . Последнее объясняется возгонкой SnO_2 выше 1350° . Максимальное повышение плотности образцов из чистой и легированной окиси олова по сравнению с плотностью необожженного образца составляет 2,1 и 23,3%, соответственно.

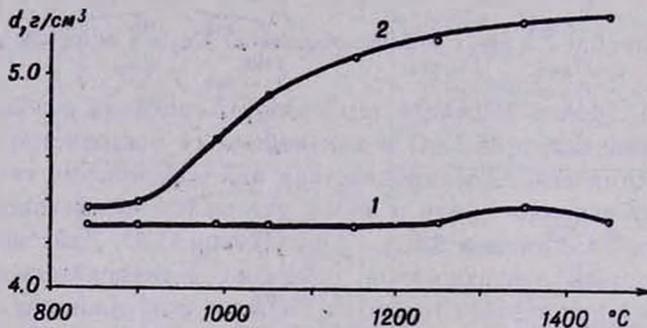


Рис. 3. Зависимость плотности образцов от температуры обжига.
1 — SnO_2 ; 2 — 1% CuO в SnO_2 .

На основе наших исследований в качестве оптимальной концентрации CuO , необходимой для улучшения спекаемости окиси олова, можно рекомендовать 1,0 масс. % в качестве оптимальной температуры обжига— 1350° .

SnO_2 -ի ՔՐՄԱՆ ՎՐԱ ՊՂՆՁԻ ՕՔՍԻԴԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ձ. Ա. ԳՅՈՂԱԿՅԱՆ, Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ, Լ. Զ. ԶՈՒՆԱՅԱՆ և Լ. Բ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Դերիվատագրաֆիական, դիատոմետրիական, ռենտգենաչափական եղանակներով, ինչպես նաև տարբեր ջերմաստիճաններում թրծված նմուշների խտության չափման ճանապարհով ուսումնասիրված է մետաղական պղնձի և նրա օքսիդների ազդեցությունն անագի օքսիդի կիզման ունակության վրա: Պարզված է, որ պղնձի և նրա ենթօքսիդի ազդեցությունը վերջին հաշվով հանգում է պղնձի օքսիդի ազդեցությանը, քանի որ 850 -ից 1000° -ի միջակայքում, անկախ անագի օքսիդի ներկայությունից, նրանք փոխազդում են օդի թթված-

* Обжиг образцов из чистой (рис. 3, кр. 1) и легированной (1,0% CuO , рис. 3, кр. 2) окиси олова проводился в муфельной печи с карборундовыми нагревателями с выдержкой 2 часа при необходимой температуре.

նի հետ, վերածվելով պղնձի օքսիդի: Զերմաստիճանի հետագա բարձրացումը բերում է պղնձի օքսիդի քայքայմանը մինչև ենթօքսիդ, որն իր հերթին 1150°-ից սկսած օքսիդանում է, վերածվելով Cu₅O₃ բաղադրության հեղուկ օքսիդի: Պղնձի և նրա օքսիդների վերափոխություններն անագի օքսիդի ներկայությամբ ընթանում են առանց վերջինիս հետ քիմիական փոխազդեցության: Այդ պայմաններում պղնձի օքսիդի ազդեցությունն անագի օքսիդի թրծման վրա, որն արտահայտվում է թրծման սկզբնական շերմաստիճանի նվազմամբ (1085-ից մինչև 815°) և խտության բարձրացմամբ (4,2-ից մինչև 5,2 գ/սմ³), բացատրվում է անագի օքսիդի մասնիկների շուրջը պղնձի օքսիդի բարակ, մածուցիկ թաղանթի գոյացմամբ, որը նպաստում է մասնիկների վերադասավորմանը, նրանց բյուրեղային ցանցի թերությունների մեծացմանը և վերջին հաշվով թրծման աստիճանի բարձրացմանը: 1200°-ից բարձր, շրտորհիվ հեղուկ Cu₅O₃-ի գոյացման, անագի օքսիդի թրծումն ընթանում է հեղուկ ֆազի ներկայությամբ:

Որոշված է պղնձի օքսիդի օպտիմալ կոնցենտրացիան (1,0 կգ. %) և նրանով լեղիրացված անագի օքսիդի թրծման օպտիմալ շերմաստիճանը (1350°):

THE MECHANISM OF THE INFLUENCE OF COPPER OXIDE ON THE SINTERING OF SnO₂

J. A. GEODAKIAN, K. A. KOSTANIAN, L. H. HUNANIAN
and L. T. GRIGORIAN

Using the methods derivatography, dilatometry, radiography and the density measurements the influence of metallic copper and its oxides on the sintering of tin oxide has been studied. The optimal concentration of CuO and optimal SnO₂ earthen ware fire temperature is determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. E. Plunmat, M. Lanpain, F. Tonssaint, *Vetro a silicati*, 11, 5 (1967).
2. V. Stisser, *Glastechnische Berichte*, 42, 457 (1969).
3. Н. И. Воронин, Р. С. Чуркова, Е. П. Федорова, *Тр. Всесоюз. института проектных работ огнеупорной промышленности*, вып. 40, Л., 1968, стр. 3.
4. К. А. Костанян, Л. Т. Григорян, Л. А. Мкртчян, Р. С. Фармазян, *Авт. свид. № 392043*, кл. СОЧ в 35/04, *Бюлл. изобр. № 32* (1973), стр. 46.
5. К. А. Костанян, Дж. А. Геодакян, С. А. Бабаян, Л. Г. Унанян, *Изв. АН СССР, Неорг. материалы*, 9, 1377 (1973).
6. К. А. Костанян, Дж. А. Геодакян, С. А. Бабаян, Л. Г. Унанян, *ДАН СССР*, 211, 1118 (1973).
7. S. K. Misra, *J. Am. Ceram. Soc.*, 279, 281 (1955).
8. Я. Е. Гегузин, *Физика спекания*, Изд. «Наука», М., 1967, стр. 106.