

Легкоплавкие цветные стекла для декорирования листового стекла // Стекло и керамика. – 2005. – № 10. – С. 25–26. 6. Вахула Я.І., Бесага Х.С., Козій О.І. ІЧ-дослідження скла системи $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ // Тез. II наук.-практ. конф. «Сучасні тенденції розвитку виробництва силікатних матеріалів. – Львів, 25–26 вересня 2008. – С. 80–82. 7. Мацигін М.Я., Бесага Х.С., Вахула Я.І. Приготування фосфатних склоутворювальних розчинів із забарвлюючими компонентами // Вісн. Нац. ун-ту «Львівська політехніка». – 2007. – № 590: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 320. 8. О Мазурин.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов: Справочник. Т. III, ч. 2: Трехкомпонентные несиликатные окисные системы. – Л.: Наука, 1979. – 486 с. 9. Павлушкин Н.М., Журавлев А.К. Легкоплавкие стекла. – М.: Энергия, 1970. – 144 с. 10. Вахула Я.І., Мацигін М.Я., Бесага Х.С., Жук Л.В. Процессы, протекающие в бор- и молибденсодержащих фосфатных стеклообразующих растворах // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81, вып. 5. – С. 718–720. 11. ИК-спектроскопия в неорганической технологии / Р.Ю. Зинюк, А.Г. Балыков, И.Б. Гаврыленко, А.М. Шевяков. – Л.: Химия, 1983. – 160 с.

УДК 666.762

І.В. Луцюк, І.Д. Боришин

Національний університет «Львівська політехніка»,
кафедра хімічної технології силікатів

АЛЮМОМАГНЕЗІАЛЬНА НАНОДИСПЕРСНА ШПІНЕЛЬ, ЛЕГОВАНА ЙОНАМИ ХРОМУ (III)

© Луцюк І.В., Боришин І.Д., 2010

Розглянуто можливий механізм ізоморфного заміщення в структурі шпінелі. Цитратно-гелевим методом одержано нанодисперсний порошок шпінелі. Встановлено, що монофазність порошку досягається за співвідношення $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}=3:1$.

It was analysed the possible mechanism of the isomorph in the spinel structure. The spinel ultraline powder is obtained by citrate-gel method. It was determined that monophase of the powder attain under the correlation $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}=3:1$.

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями. Шпінелі є важливими мінералами, що входять до складу багатьох промислових матеріалів. Однією зі сфер застосування алюмомагнезійної шпінелі MgAl_2O_4 є радіокераміка, де вона слугує як підклад для нанесення плівок GaAs, ZnSe [1]. Деякі з цих мінералів забарвлені в інтенсивні кольори й використовуються як пігменти в керамічних фарбах. Отримати порошкоподібну шпінель із наперед заданою дисперсністю у разі застосування традиційних методів синтезу порошоків за низьких температур практично неможливо.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Цитратно-гелевий метод дає можливість синтезувати нанорозмірні, однорідні за розмірами частинок і хімічним складом порошки [2]. Крім того забезпечується високий ступінь повноти перебігу реакцій на всіх стадіях синтезу вихідного порошку.

Автори [3, 4] отримали синтетичну алюмомагнезійну шпінель під час використання нетрадиційних способів синтезу тонкодисперсних керамічних порошоків: термічним розкладом солей, співосадженням компонентів, золь-гель та кріохімічними методами. Одні з цих методів дозволяють одержати шпінель за порівняно низької температури ($\sim 900^\circ\text{C}$), однак отриманий порошок не є монофазним. Використовуючи інші методи, цей недолік можна усунути за рахунок

підвищення температури вище 1300 °С.

Метою роботи є отримання нанодисперсної монофазної шпінелі складу MgAl_2O_4 на основі цитратно-гелевого методу та її легування йонами хрому (ІІІ).

Результати досліджень. Вихідними матеріалами для синтезу алюмомагnezіальної шпінелі були водорозчинні солі відповідних компонентів: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ як найбільш доступні й ефективні [5]. Крім того, згідно з даними роботи [5], саме за участю цих солей температура кристалізації шпінелі в системі $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{--Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ є найнижчою і становить 690–730 °С. Співвідношення оксидів $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ становило 1:1, 2:1 та 3:1. Для желатинізації водних розчинів використовувалася цитратна кислота. Із врахуванням ізоморфного ряду Вернадського та енергетичної теорії ізоморфізму [6] як легуючий додаток було вибрано йони Cr^{3+} , який вводили у вихідний розчин через розчинну сіль хрому $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Його кількість у складі гелю в перерахунку на оксид Cr_2O_3 становила 4 та 10 мас. %. Одержані гелі нагрівали до 1000 °С із витримкою при кінцевій температурі 2 год.

Отримані порошки досліджували за допомогою рентгенографічного аналізу та просвічувальної електронної мікроскопії (ПЕМ) на приладі JEM-100CX. Розрахунок та уточнення параметрів комірки шпінелі проводили при використанні програм ORIGIN та POWDER. До того ж уточнювались параметри та координати атомів, ізотропні температурні поправки й коефіцієнти нормування.

Дані рентгенофазового аналізу синтезованих порошків показали, що отримані сполуки мають будову шпінелі, хоча й містять деяку кількість домішок. Так, порошки, в яких співвідношення $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ становить 1:1 та 2:1, містять до 25 % периклазу MgO ($d/n = 0,2108; 0,2431; 0,1213; 0,0939$), який не входить у структуру шпінелі.

Відомо [7], що основним дифундуючим йоном під час реакції твердофазового синтезу шпінелі є Mg^{2+} . Для підвищення активності цього йона по відношенню до Al^{3+} у вихідний розчин було введено йони Li^+ у кількості 1 мас. %. Однак кількість периклазу зменшилась лише на 1–3 %.

За даними [8] істотне підвищення активності MgO спостерігається в інтервалі температур 900–1100 °С. У результаті досліджень встановлено, що повна ліквідація периклазу можлива при співвідношенні $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}=3:1$ (зразок ІІІ-4), температурі синтезу 1000 °С та витримці при цій температурі 2 год. Однак на рентгенограмах спостерігаються лінії корунду Al_2O_3 ($d/n = 0,255; 0,209; 0,160$). Параметр комірки такої шпінелі становить 8,0630 Å, а електронна густина – 3,6052 г/см³.

Порошок шпінелі зі співвідношенням $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO} = 3:1$ легували йонами Cr^{3+} у кількості 10 та 4 мас. %. Як видно з рис. 1 рентгенограми обох зразків істотно відрізняються. Основною фазою для ІІІ-5 (рис. 1, а) є Cr_2O_3 , для другого (рис. 1б) – шпінель MgAl_2O_4 . Окрім останньої, зразок ІІІ-6 містить 3–5 % корунду Al_2O_3 .

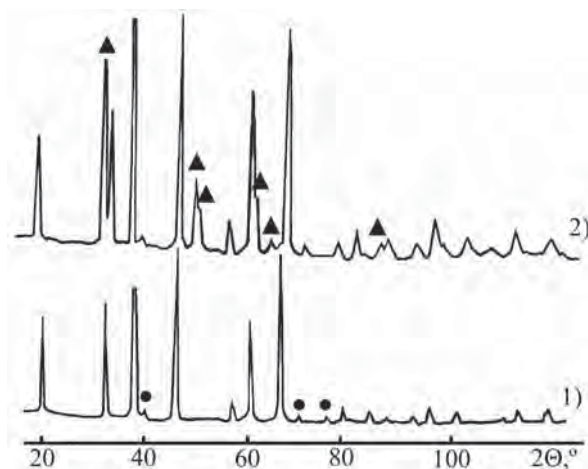


Рис. 1. Дифрактограми порошків з додаванням Cr^{3+} в кількості:

а – 10 мас. % (ІІІ-5); б – 4 мас. % (ІІІ-6);

● – Al_2O_3 ; ▲ – Cr_2O_3

Такі властивості реальних кристалів, як механічні, діелектричні, дифузія і фотопровідність здебільшого визначаються наявністю дефектів решітки. Основною причиною утворення дефектів за порівняно низьких температур є наявність домішкових атомів. Якщо їхній заряд відрізняється від заряду заміщених або основних іонів, то умови збереження електронейтральності потребують утворення відповідної кількості дефектів (катіонних або аніонних вакансій). Розміри катіонів Mg^{2+} , Al^{3+} та Cr^{3+} становлять 0,66 Å, 0,51 Å та 0,63 Å відповідно.

Відомо [6], що для досконалого ізоморфізму необхідно, щоб різниця у величині йонних радіусів основного та легуючого компонентів не перевищувала 15 %. У протилежному випадку відбуватиметься обмежене заміщення, або воно відбуватиметься при високій температурі. Ця умова виконується тільки для $Mg^{2+} \leftrightarrow Cr^{3+}$ ($\Delta r = 5\%$). Щодо $Al^{3+} \leftrightarrow Cr^{3+}$, то ця різниця становить 19 %, що перевищує допустиме значення на 4 %.

Враховуючи вищевикладене, було розглянуто три варіанти заміщення, а саме: Cr^{3+} входить

- 1) лише в позицію Mg^{2+} ;
- 2) лише в позицію Al^{3+} ;
- 3) в позицію Mg^{2+} і в позицію Al^{3+} .

Уточнення позицій атомів Mg/Cr в усіх випадках показують можливість часткового входження йонів Cr^{3+} у структуру шпінелі. Максимальна їх кількість (3,99 %) входить у структуру шпінелі за третім варіантом (таблиця).

Результати рентгеноструктурного аналізу

Варіант заміщення	Густина, г/см ³	Кількість Cr^{3+} , %	Параметр комірки, Å
1	3,6153	0,59	8,0640
2	3,6182	0,82	8,0640
3	3,6774	3,99	8,0639

Отримані шпінелі мають рожевий колір (чим більший вміст Cr^{3+} , тим насиченіший відтінок). Електронно-мікроскопічним аналізом встановлено, що розміри частинок є в межах 60–70 нм, а кристали мають шестигранну форму (рис. 2).

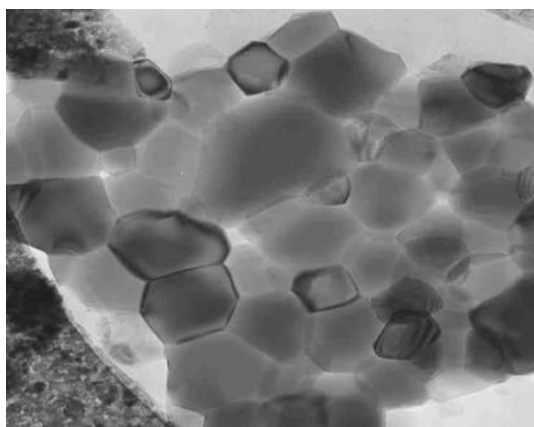


Рис. 2. Мікрофотографія порошку шпінелі (Ш-4) ($\times 36000$)

Висновки. У системі $MgO-Al_2O_3$ утворюється алюмомагнезійальна шпінель складу $MgAl_2O_4$. Методом рентгенографічного аналізу встановлено, що вказані порошки ($Al_2O_3/MgO=1:1$ і $1:2$), крім основної фази шпінелі, містять до 25 % периклазу. При співвідношенні оксидів Al_2O_3/MgO , що становить 3:1, одержано монофазний продукт. Встановлено, що йон Cr^{3+} частково входить у структуру шпінелі в позиції Mg^{2+} і Al^{3+} за механізмом ізоморфного заміщення.

1. Корзо В.Ф., Курочкин В.А., Демин В.П. Пленки из элементарноорганических соединений в радиоэлектронике. – Г.: Энергия, 1973. – 192 с. 2. Синтез и исследование порошков нанокристаллической шпинели $CoAl_2O_4$. Luo Hong-yu, Tian Xi-ke, Yang Chao, Pi Zhen-bang. Digui kexue=Earth Sc.:

Zhongguo dizhi daxue xuebao. – 2005. – 30, № 2. – С. 191–194. 3. *Mechanical activation of heterogeneous sol-gel precursors for synthesis of $MgAl_2O_4$ spinel.* Ye Guotian, Troczynski Tom. *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2005. – 88, № 10. – С. 2970–2974. 4. *Synthetic spinel.* Bozadgiev L., Dimova T., Pavlov R., Doinov M. *Interceram.* – 2006. – 55, № 3. – С. 158, 160–161. 5. Андрианов Н.Т. Золь-гель метод в технологии оксидных материалов (обзор) // *Стекло и керамика.* – 2003. – № 3. – С. 17–22. 6. Макаров Е.С. Изоморфизм атомов в кристаллах. – М.: Атомиздат, 1973. – С. 226–227. 7. Chauvin N., Albid T., Mazoyer R., at al. *In-pile studies of inert matrices with emphasis on magnesia and magnesium aluminate spinel* // *J. Nucl. Mater.* – 1999. – Vol. 279. – P. 91–97. 8. Шапоров В.П., Булат А.Е. Активизация окиси магния методом циклического изменения температуры // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы.* – 1980. – Т. 16. – С. 1430–1434.

УДК 666.293:666.11.01

А.С. Романів, Я.І. Вахула*, О.І. Козій

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра техногенно-екологічної безпеки,
*кафедра хімічної технології силікатів

РОЗРОБЛЕННЯ ОПТИМАЛЬНОГО РЕЖИМУ ФОРМУВАННЯ СКЛОКРИСТАЛІЧНОГО ПОКРИТТЯ НА МЕТАЛЕВОМУ ПІДКЛАДІ

© Романів А.С., Вахула Я.І., Козій О.І., 2010

На основі результатів диференційно-термічного аналізу скла та електронно-мікроскопічного аналізу структури покриття, встановлено оптимальний режим кристалізації склопокриття системи SiO_2 –BaO– Al_2O_3 – B_2O_3 – Li_2O – K_2O на металевому підкладі.

Based on the differential thermal and electron-microscopic analysis of structure coverage the optimal mode of crystallization of the glass coating system SiO_2 –BaO– Al_2O_3 – B_2O_3 – Li_2O – K_2O of metal lining has been determined.

Постановка проблеми. Серед значної кількості електроізоляційних матеріалів важливе місце займають склопокриття [1]. Однак, крім високих показників діелектричних властивостей, покриття повинні характеризуватися підвищеними жаростійкістю, термостійкістю, а також стійкістю до дії агресивних середовищ. Цим вимогам можуть відповідати склокристалічні покриття [2].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. На основі одержаних результатів [3] встановлена кристалізаційна здатність сітки складів скла системи SiO_2 – BaO – Al_2O_3 – B_2O_3 – Li_2O – K_2O . Автори визначили оптимальний склад скла для одержання склокристалічного покриття на металевому підкладі за розчиною технологією. Унаслідок зміни основних технологічних параметрів (температури і тривалості термооброблення) та хімічного складу на границі підклад-покриття процес кристалізації тонкого шару скла на металевому підкладі має особливості. Не менш важливим є встановлення ступеня закристалізованості, розміру кристалів і складу продуктів кристалізації, що значною мірою визначають відповідність покриття до підкладу за властивостями і умовами експлуатації.

Мета роботи – встановити оптимальні технологічні параметри режиму формування склокристалічного покриття електроізоляційного призначення на металевому підкладі.

Формування склопокриття за розчиною технологією складається з таких етапів:

- синтез склотвірного колоїдного розчину, оксидний склад якого відповідає складу визначеного покриття;
- нанесення розчину на нагріту поверхню металевого підкладу методом пульверизації;
- термічне оброблення у вибраному температурно-часовому режимі.