

Я.І. Вахула, Х.С. Бесага, І.В. Луцюк, Н.М. Кос  
Національний університет „Львівська політехніка”  
кафедра хімічної технології силікатів

## ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ОСОБЛИВОСТЕЙ СИНТЕЗУ НА СТРУКТУРУ І ВЛАСТИВОСТІ ФОСФАТНОГО СКЛА

© Вахула Я.І., Бесага Х.С., Луцюк І.В., Кос Н.М., 2010

**Встановлено вплив  $\text{Na}_2\text{O}$  і  $\text{MoO}_3$  на температуру склоутворення фосфатного скла під час використання розчинової технології. Показано, що структура скла залежить від технології його отримання.**

**The influence  $\text{Na}_2\text{O}$  and  $\text{MoO}_3$  on the glass formation temperature of the phosphate glass on the basis of solution technology it was determined. The structure glass dependence of technology its obtaining it was showed.**

Легкотопке скло широко застосовують у різних галузях промисловості. На його основі одержують припої для вакуумної техніки, силікатні фарби, декоративні покриття. Існують відомості про застосування порошків легкотопкого скла як активного наповнювача полімерних композицій [1]. Для одержання легкотопкого скла найчастіше використовують бор-, фосфор- та плумбумвмісні склотвірні системи [2–5].

Більшість складів фосфорвмісного скла характеризуються низькою температурою розм'якшення та високим значенням ТКЛР [6], що дозволяє використовувати його для спаювання з відповідними металами та формування на його основі поліфункціональних покриттів. Введення в склад такого скла лужних оксидів і молібден оксиду дає змогу внаслідок їх специфічного впливу знизити в'язкість, температуру розм'якшення до  $300\text{ }^\circ\text{C}$  та підвищити адгезію до підкладу [7].

Здебільшого легкотопке скло одержують традиційним методом – переохолодженням розтопу шихти, а також за розчиновою технологією [5, 7]. Остання дозволяє знизити температуру склоутворення та енергозатрати на одержання скла.

**Метою досліджень** є отримання легкотопкого скла системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$  з максимальною низькою температурою склоутворення на основі розчинової і шихтової технологій та порівняння одержаних результатів.

**Результати досліджень.** Згідно з [8] ділянка склоутворення в системі  $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$  перебуває в межах (мас. %):  $\text{K}_2\text{O}$  5–25,  $\text{P}_2\text{O}_5$  15–45,  $\text{MoO}_3$  30–80. Автор [9] одержав легкотопке скло натрієвомолібденофосфатної системи, в якій вміст оксидів становив (мас. %):  $\text{Na}_2\text{O}$  4,2–8,0;  $\text{P}_2\text{O}_5$  19,3–36,7;  $\text{MoO}_3$  55,3–76,5. Враховуючи наведені результати, у цій роботі вибрано дві серії складів: у першій з яких вміст  $\text{Na}_2\text{O}$  становить 5 мас. %, а в другій – 15 мас. %. Вміст  $\text{P}_2\text{O}_5$  становить 15–45 мас. %. Хімічні склади синтезованого скла наведено в таблиці.

**Склади синтезованого скла**

Номер складу	Хімічний склад, мас. %			Температура склоутворення, $^\circ\text{C}$	
	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{MoO}_3$	розчинова технологія	шихтова технологія
1-2	5	20	75	555	550
1-4	5	30	65	515	540
1-6	5	40	55	460	515
3-1	15	15	70	445	460
3-3	15	25	60	435	485
3-5	15	35	50	445	485

Скло одержували за двома технологіями. За першою – розчиноюю – окремо готувались водні розчини інгредієнтів  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  і  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  з концентрацією 0,5 г/мл; 0,26 г/мл; 0,21 г/мл відповідно. Після цього їх зливали для одержання робочого розчину в такому порядку:



Отриманий розчин був однорідним і прозорим. Порушення порядку зливання приводило до його помутніння та знепрозорення. Приготований розчин сушили за температури 120 °С. Одержаний висушений порошок розтирали в агатовій ступці та просіювали через сито № 008. За другою технологією вищевказані солі зважували згідно з розрахунком і спільно розтирали. Подальше оброблення сировинної суміші не відрізняється від попередньої.

Для визначення температури фазових перетворень одержаних порошоків під час термооброблення їх у тонкодисперсному вигляді наносили на сталеві пластини, нагрівали в градієнтній печі в інтервалі 270–850 °С протягом 30 с з подальшим швидким охолодженням. При цьому фіксували характерні температури, зокрема спікання, початок топлення суміші та склоутворення.

У першій серії складів ( $\text{Na}_2\text{O}=5$  мас. %) у разі збільшення  $\text{P}_2\text{O}_5$  від 15 до 45 мас. % в системі температура топлення порошку і одержання склофази стрімко знижується. Особливо виразно ця тенденція спостерігається в зразках, одержаних із розчинів. Так при вмісті 15 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  температура склоутворення становить 555 °С, а при 45 мас. % – 460 °С. Варто відмітити, що всі суміші, одержані з розчинів є більш легкотопкими порівняно зі складами, одержаних із шихти.

У другій серії складів скла ( $\text{Na}_2\text{O}=15$  мас. %) спостерігається різке зменшення температури склоутворення, яка не перевищує 485 °С. До того ж, відчутного впливу  $\text{P}_2\text{O}_5$  в склі, як це спостерігалось в першій серії, не видно. Спостерігається навіть підвищення температури склоутворення. Можна, однак, стверджувати, що і в цій серії суміші, одержані з розчинів, є більш легкотопкими. Так в порошок № 3–5 ( $\text{P}_2\text{O}_5=45$  мас. %) температура склоутворення є найвищою і становить 485 °С, а найнижча (435 °С) належить порошку з розчину з вмістом  $\text{P}_2\text{O}_5$  25 мас. %.

Причину різної температури склоутворення однакового складу суміші, але одержаної різним способом необхідно шукати в хімічних перетвореннях інгредієнтів водних розчинів та зміні структури самого скла.

Тому виникає інтерес встановити причину зміни властивостей за однакового складу, структурних змін, які виникають у склі у разі переходу від традиційно звареного до одержаного за розчиноюю технологією.

Як було встановлено раніше [10] у водному розчині цієї системи відбуваються хімічні процеси з утворенням молібденової кислоти та метафосфату натрію, які мають низьку температуру топлення. У результаті виникають легкотопкі евтектики цих сумішей, здатні під час переохолодження утворювати скло.

Загальний спад температури склоутворення всіх складів другої серії певною мірою є зрозумілим, якщо врахувати значення  $\text{Na}_2\text{O}$ , як модифікатора структурної сітки. Думається, що додаткове введення  $\text{Na}_2\text{O}$  в скло призводить до руйнування неміцних зв'язків Р-О-Р з утворенням ще більш послаблених зв'язків Р-О-На.

Будова фосфатного скла значною мірою визначається будовою аніонного каркасу, тобто способом поєднання структурних одиниць. Основним структурним параметром, що визначає характер аніонної матриці скла є співвідношення  $R = \frac{M_x\text{O}}{\text{P}_2\text{O}_5}$ , де  $M_x\text{O}$  – загальна сума оксидів-

модифікаторів. Згідно з цим при  $R=1$  утворюється метафосфатна матриця, при  $R>1$  – пірофосфатна, а при  $R<1$  – ультрафосфатна. Більшість фосфатного скла є нестійкою. Найстійкіше скло утворюється в частині мета- та ультрафосфатів. У склі з великим вмістом лужного оксиду переважають пірофосфатні групи, що робить їх нестійкими. Одержане скло за величиною  $R$  належить до пірофосфатного ( $R=1,22\dots 5,66$ ), проте із збільшенням вмісту  $\text{Na}_2\text{O}$  наближається до метафосфатного.

Як видно з таблиці, зміна концентрації  $\text{MoO}_3$  є не настільки впливовою, як  $\text{Na}_2\text{O}$ . Це цілком зрозуміло, якщо врахувати силу зв'язку цих іонів з киснем у структурі скла.

Структуру скла системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$  досліджували методом ІЧ-спектроскопії поглинання (рисунок). Спектри поглинання порошоків скла складу 1-2, одержаного з шихти (скло 1) та з розчину (скло 2) записувались в діапазоні  $400-4000\text{ см}^{-1}$  на приладі "Specord-80 IR".

На ІЧ-спектрі поглинання присутні смуги, що відповідають фосфорнокисневому структурному елементу склотвірної матриці. Зокрема, в діапазоні ( $1000-1100\text{ см}^{-1}$ ) знаходиться область поглинання іонних зв'язків P-O. Ланцюговий зв'язок P-O-P пов'язаний зі смугою поглинання  $850-950\text{ см}^{-1}$ . Деформаційні коливання тетраедру  $[\text{PO}_4]$  відповідають смузі коливань  $450-500\text{ см}^{-1}$ .

На спектрі поглинання склопокриття скла дві найінтенсивніші смуги знаходяться в діапазоні  $1025-1150\text{ см}^{-1}$ . Таку саму інтенсивність має смуга поглинання  $450-500\text{ см}^{-1}$ , що відповідає деформаційним коливанням тетраедру  $[\text{PO}_4]$ . Смуга  $800-850\text{ см}^{-1}$ , пов'язана з валентними коливаннями в ланцюговому зв'язку P-O-P.

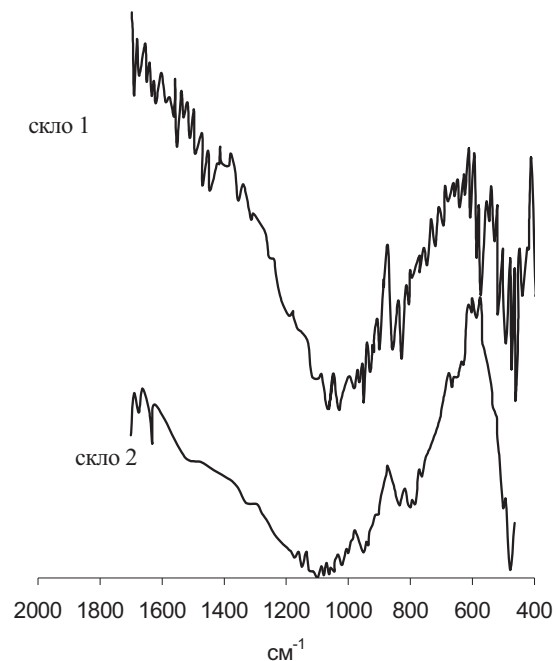
Крім того, на обох спектрах присутні максимуми поглинання в діапазоні  $2200-3300\text{ см}^{-1}$ , що відповідають коливанням груп OH, що може свідчити про наявність слідів  $\text{H}_2\text{O}$  в склі. Оскільки скло містить гігроскопічний компонент  $\text{P}_2\text{O}_5$ , можливим є утворення метафосфатної кислоти  $\text{HPO}_3$  (зв'язки -P-O-H) [11].

Під час зіставлення спектрів поглинання скла досліджуваних зразків спостерігається тенденція до зміщення максимуму основних валентних коливань структурних угруповань склотвірного каркасу скла 2 у височастотну область. Для скла 1 і скла 2 смуги коливань іонних, ланцюгових, деформаційних зв'язків [P-O], зв'язків Mo-O і груп OH є однакові. Скло 1 і скло 2 відрізняються лише найінтенсивнішими максимумами  $1028, 1064$  і  $1100\text{ см}^{-1}$  відповідно, що свідчить про міцніші хімічні зв'язки в структурних елементах каркасу скла, отриманого з розчину (скло 2).

Що стосується структурного значення молибдену в склі, то на спектрах зразків скла положення максимуму поглинання зв'язку Mo-O ( $936\text{ см}^{-1}$ ) практично незмінне. Тобто, атоми молибдену, ймовірно, утворюють іонні зв'язки з елементами каркасу (P-O-Mo), оскільки максимуми поглинання їх на спектрах збігаються.

**Висновки.** Температура склоутворення в системі  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$  залежить, зокрема, від технології одержання скла. Використання розчинової технології дозволяє за рахунок хімічних перетворень одержати сировинну суміш з низькою температурою топлення та склоутворення. Зміни, які спостерігаються в структурі скла, свідчать про вищий ступінь зв'язання склоподібного каркасу.

1. Пат. 1785402 ЕПВ, МПК С 03С 3/087 (2006.01). № 06023069.5. Стеклонаполнитель для поликарбонатного полимера. Glass filler for polycarbonate resin and polycarbonate resin composition. Заявл. 06.11.2006. Опубл. 16.05.2007. 2. Бобкова Н.Т., Хотько С.А. Легкоплавкие стекла на основе боратной системы // Стекло и керамика. – 2004. – № 6. – С. 5–7. 3. Радишевская Н.И., Егорова Л.А., Шульпеков А.М., Верецагин В.И. Пигменты на основе молибдофосфатов железа и кобальта для легкоплавких эмалей // Стекло и керамика. – 2003. – № 1. – С. 24–25. 4. Родцевич С.П., Елисеев С.Ю., Тавгень В.В. Легкоплавкая химически стойкая эмаль для стальной посуды // Стекло и керамика. – 2003. – № 1. – С. 25–27. 5. Барабанов А.И., Елюкова Н.В., Тагильцева Н.О., Халилев В.Д.



Инфракрасные спектры стекла системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$

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. Борщисин

Національний університет «Львівська політехніка»,  
кафедра хімічної технології силікатів

## АЛЮМОМАГНЕЗІАЛЬНА НАНОДИСПЕРСНА ШПІНЕЛЬ, ЛЕГОВАНА ЙОНАМИ ХРОМУ (III)

© Луцюк І.В., Борщисин 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 monophasic 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  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  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 криохімічними 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