

Висновки. Встановлено можливість досягнення високого ступеня спікання та отримання клінкерної кераміки необхідної міцності на основі легкотопкої глини за рахунок використання незбагаченого “лужного” каоліну, що забезпечується за досягнення вмісту в масі 17–18 % Al_2O_3 7,0–7,5 % оксидів-топників за дотримання відношення $\frac{RO}{R_2O}$, що дорівнює 0,35–0,45. Високі міцнісні характеристики досягаються завдяки утворенню під час випалу значної кількості муліту та відсутності кристобаліту в складі випаленого матеріалу.

1. Мороз И.И. *Технология фарфорофаянсовых изделий.* – М.: Стройиздат, 1984. 2. Лукин Е.С., Андрианов Н.Т. *Технический анализ и контроль производства керамики.* – М.: Стройиздат, 1975.

УДК 666.762

І.Д. Борцишин, І.В. Луцюк, В.В. Кочубей, Д.І. Соляк*
Національний університет “Львівська політехніка”,

*Львівський державний коледж харчової і переробної промисловості НУХТ

СТРУКТУРНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ПОРОШКУ ФОРСТЕРИТУ В ПРИСУТНОСТІ ЙОНІВ Cr^{3+}

© Борцишин І.Д., Луцюк І.В., Кочубей В.В., Соляк Д.І., 2009

Встановлена можливість одержання керамічних порошків форстеритового складу, легованих оксидом хрому. Досліджено, що введення йону Cr^{3+} до складу гелеутворювального розчину приводить до структурних змін, які дають змогу отримати монофазний порошок із високим ступенем кристалічності.

The possibility of ceramic powder with forsterite composition alloyed by chromium oxide obtaining is determined. It was investigated that introducing of ion Cr^{3+} to the gel formation solution composition results to structural change permitting to obtain monophasic powder with high of crystallinity.

Постановка проблеми. Керамічні порошки форстеритового складу з високими діелектричними та оптичними властивостями широко використовуються для виготовлення радіо- та електродеталей, лазерної техніки. Одержати їх можна плазмохімічним і газофазовим синтезом, з рідкої фази методом осадження або ж механічним диспергуванням [1]. Вказані технології є енергозатратними та потребують використання високих температур і тиску, а одержані порошки є недостатньо чистими.

Одним із методів отримання керамічних високодисперсних порошків є золь-гель-технологія, яка значною мірою позбавлена вказаних недоліків. Додаткове легування порошків дає змогу завдяки поліпшеним експлуатаційним властивостям розширити область їх застосування.

Аналіз досліджень і публікацій. Вивчення умов синтезу керамічних порошків за золь-гель-технологією та впливу вихідних компонентів для приготування золів і процесу гелеутворення є актуальним питанням. У [2, 3] здійснювалось легування монокристалів форстериту йонами Cr^{3+} та Cr^{4+} . При цьому досліджено радіаційну стійкість та вплив опромінення на оптичні властивості

порошків. Застосування золь-гель-методу для одержання тонкодисперсного форстеритового порошку при використанні ацетатної солі магнію та прекурсорі ЕТС-40 [4] дає змогу отримати форстерит за максимально низької температури.

Мета роботи – дослідити вплив йонів Cr^{3+} на процес кристалізації гелю-порошку форстеритового складу.

Результати досліджень. Відомо [5], що в сполуці Mg_2SiO_4 йони Mg^{2+} можуть ізоморфно заміщуватися іншими йонами елементів, такими як Ca, Fe, Mn, Cr, Y та ін., і за сприятливих умов утворювати тверді розчини заміщення. У результаті структурних перетворень змінюються властивості матеріалу.

Порошок форстериту готувався за золь-гель-технологією при використанні прекурсорі етилсилікату (ЕТС-40), гідролізованого в кислому середовищі, та ацетату магнію (зразок 1). Йони Cr^{3+} вводили до складу суміші двома шляхами:

- 1) водорозчинною сіллю $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ у базовий розчин з подальшим сушінням гелю (зразок 2);
- 2) порошком хром (III) оксиду механічним перемішуванням з порошком висушеного гелю базового складу (зразок 3).

В обох випадках кількість хром (III) оксиду Cr_2O_3 в складі порошку форстериту становила 10 мас. %.

Попередніми дослідженнями встановлено, що тривалість „життя” золю складу форстериту без додатка становить 15 хв [4]. Додавання розчину солі $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ до золю збільшує тривалість його „життя” приблизно у 5 разів і становить 75 хв.

Порошки висушених гелів, одержаних згідно з вказаними варіантами, нагрівали до температури 900 °С і витримували 2 год.

Фазовий склад отриманих порошків досліджували за допомогою рентгенофазового аналізу (РФА).

За даними РФА (рис. 1, крива 1) отриманий зразок 1 представлений переважно форстеритом Mg_2SiO_4 ($d/n=0,387; 0,277; 0,251; 0,246; 0,226; 0,175$ нм) і периклазом MgO ($d/n=0,210; 0,277$ та $0,149$ нм).

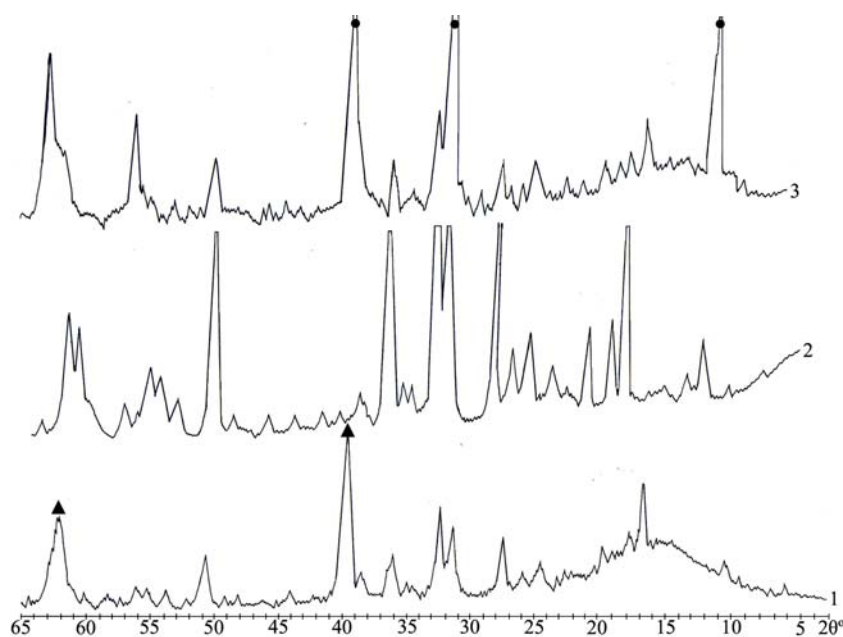


Рис. 1. Дифрактограми порошків складу $2\text{MgO}\text{-SiO}_2$:

1 – зразок 1; 2 – зразок 2; 3 – зразок 3;

\blacktriangle – периклаз; \bullet – хромомагnezіальна шпінель; без позначення – форстерит

Під час введення порошку Cr_2O_3 до складу висушеного гелю (зразок 3) на дифрактограмі (рис. 1, крива 3) спостерігаються лінії форстериту, а також хромомагнезійної шпінелі MgCr_2O_4 ($d/n=0,387; 0,481; 0,251; 0,208$ нм). Термодинамічні розрахунки ΔG підтверджують високу ймовірність перебігу твердофазової реакції між Cr_2O_3 і вільним MgO з утворенням шпінелі MgCr_2O_4 .

На дифрактограмі порошку, легованого йонами Cr^{3+} , введеними у вигляді водорозчинної солі $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (зразок 2) (рис. 1, крива 2), фіксується лише форстерит, дифракційні максимуми якого значно інтенсивніші порівняно із зразком 1. Це свідчить про те, що йони Cr^{3+} не утворюють самостійної кристалічної фази. Якщо врахувати, що ці йони не представлені кристалічною фазою у висушеному гелі, то стає зрозумілим, що вони ще на етапі гелеутворення входять до його складу, а згодом за кристалізації форстериту впроваджуються в його кристалічну решітку.

Вищий ступінь форстеритоутворення в порошку зразка 2 значною мірою підтверджується одержаними дериватограмами (рис. 2).

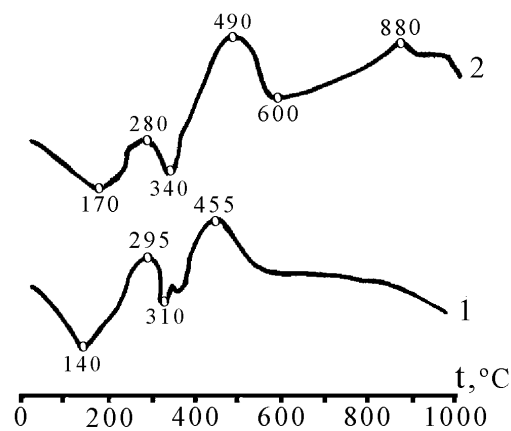


Рис. 2. Криві ДТА порошків висушених гелів:
1 – зразок 1; 2 – зразок 2

Результати ДТА порошку зразка 1 показують наявність двох ендотермічних ефектів з максимумами за температури 140 і 310 °C та двох екзотермічних ефектів з максимумом за температури 455 °C і розмитий без чіткого максимуму в області 700...850 °C.

Перший ендотермічний ефект в інтервалі температур 20...250 °C з максимумом за температури 140 °C обумовлений втратою фізичної і кристалізаційної води. Це підтверджує крива втрати маси, згідно з якою, починаючи від температури 80 до 500 °C спостерігається рівномірна втрата маси. Другий ендотермічний ефект з максимумом за температури 310 °C викликаний деструкцією, яка супроводжується значною втратою маси, відбувається руйнування органічного залишку ацетатної солі магнію. Екзоефект з максимум за температури 455 °C відповідає окисненню органічного залишку.

Крива ДТА зразка 2 показує, що характер її ходу в області низьких температур фактично ідентичний до зразка 1. Помітний лише деякий зсув основних піків в бік більших значень температур. Особливу увагу у цьому аналізі викликають процеси, що відбуваються за температури вище 600 °C. Відразу після вказаної температури для зразка 2 на кривій ДТА спостерігається широкий екзоефект з яскраво вираженим максимумом за температури 880 °C без зміни маси. Його виникнення можна пояснити кристалізацією форстериту Mg_2SiO_4 . Окремо кристалізації хромвісної сполуки не спостерігається. Внаслідок близькості йонних радіусів Mg^{2+} і Cr^{3+} вони можуть замінюватись у структурі кристалів, утворюючи тверді розчини заміщення.

Висновки. Показано, що присутність йону Cr^{3+} в складі порошку системи MgO-SiO_2 інтенсифікує кристалізацію форстериту та дає змогу одержати монофазний продукт. Входження йону Cr^{3+} до структури форстериту можливе у разі одержання хромвмісного магнієвосилікатного гелю з подальшою його термообробкою.

1. Удалов Ю.П., Германский А.М., Жабров В.А., Казаков В.Г., Молчанов С.А., Соловейчик Э.Я. *Технология неорганических порошковых материалов и покрытий функционального назначения: Учеб. пособие для хим.-технол. спец. вузов / Под ред. Ю.П. Удалова.* – СПб., 1999. – 430 с. 2. *Воздействие высокоэнергетичных электронов на спектральнолюминесцентные свойства легированных хромом лазерных монокристаллов форстерита Mg_2SiO_4* / В.Ф. Лебедев, С.Ю. Теняков, Е.А. Ванина, И.В. Топиенко, С.В. Симаков, Е.В. Жариков // *Перспективные материалы.* – 2005. – №3. – С. 36–40. 3. *Радиационные эффекты в кристаллах Mg_2SiO_4 , Cr: Mg_2SiO_4 , Cr, Li: Mg_2SiO_4* : Автореф. ... канд. физ.-мат. наук / И.В. Топиенко. – Благовещенск: Амур. гос. у-т, 2006. 4. Вахула Я.И., Луцюк И.В., Борцишин И.Д. *Влияние величины pH и концентрации реагентов на гелеобразование магнийсиликатных коллоидных растворов* // *Журнал прикладной химии.* – 2008. – Т.81. – Вып.5. – С. 872–874. 5. Диков Ю.П., Брыжов И.А., Ромашенко Ю.Н., Долин С.П. *Особенности электронного строения силикатов.* – М.: Наука, 1979. – С. 164.