

УДК 666.3-121:544.022.822

Одержано модифікований порошок форстериту іоном F⁻ золь-гель методом. Встановлено часткове заміщення іонів O²⁻ на F⁻ в структурі порошку. Показано вищий ступінь легування H₂SiF₆ порівняно з MgF₂ за рахунок хімічної взаємодії компонентів в рідкій фазі

Ключові слова: золь-гель метод, керамічні порошки, форстеритоутворення

Получен модифицированный порошок форстерита ионом F⁻ золь-гель методом. Установлено частичное замещение ионов O²⁻ на F⁻ в структуре порошка. Показана высшая степень легирования H₂SiF₆ по сравнению с MgF₂ за счет химического взаимодействия компонентов в жидкой фазе

Ключевые слова: золь-гель метод, керамические порошки, форстеритообразование

The modified powder of forsterite is obtained by ion F⁻ sol-gel method. It is determine the partial substitution of O²⁻ on F⁻ in powder structure. It is shown the higher degree of alloying of H₂SiF₆ comperatively to MgF₂ due components chemical interaction in the liquid phase

Key words: sol-gel method, ceramic powder, forsterite formation

ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИКАЦИИ СТРУКТУРЫ ПОРОШКА ФОРСТЕРИТА ФТОР- ИОНАМИ

Я.И. Вахула

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой*

Контактный тел.: (032) 258-21-67

И.Д. Борщшин

Аспирант*

Контактный тел. (032) 258-25-33

И.В. Луцюк

Кандидат технических наук, старший преподаватель*

*Кафедра химической технологии силикатов

Национальный университет «Львовская политехника»

ул. С. Бандеры, 12, г. Львов, Украина, 79013

Контактный тел.: (032) 258-21-67

E-mail: sylikat@polynet.lviv.ua

1. Введение

Развитие многих отраслей промышленности требует разработки новых материалов с комплексом высоких эксплуатационных свойств. Так, для электровакуумной и радиотехнической промышленности необходима керамика с высокими значениями электрофизических свойств.

Для изготовления высококачественной керамики все чаще используют сублимированные неагрегированные порошки с формой частиц, приближенной к сферической и высокой активностью к спеканию.

Проблеме выбора технологии спекшихся оксидных материалов и особо чистых нанопорошков уделяется значительное внимание, поскольку от этого зависит структура и свойства окончательного продукта. Получение оксидной керамики методом высокотемпературного спекания, как чистых оксидов, так и природного сырья (тальк, серпентин, магнезит и т.д.) экономично нецелесообразно, поскольку требует высокой температуры термообработки.

Большинство авторов [1-2] для получения „активных” к спеканию, гомогенных, высокодисперсных и монофракционных порошков использует золь-гель технологию. Особенностью этого метода является то, что уже в геле возникают фрагменты оксидного порошка заданного состава, что приводит к минимуму диффузионное препятствие, имеющее место при твердофазном спекании и, соответственно, сокращает время его реализации. При этом обеспечивается гомогенное распределение соединений на молекулярном уровне.

Среди значительного количества видов технической керамики важное место занимает форстеритовая, характеризующаяся высокими диэлектрическими свойствами [3], будучи легированной ионами хрома, используется в лазерной технике [4]. Вместе с тем представляет интерес легирование порошков ионом F⁻ [5], значительно изменяющим структуру силикатов. Кроме этого, во многих случаях, он выступает как миксерализатор и снижает температуру синтеза минерала заданного фазового состава.

2. Цель работы

Цель данной работы – изучение легирующего действия иона F⁻ в процессе форстеритообразования при термообработке порошков, полученных золь-гель методом.

3. Экспериментальная часть

В данной работе для получения высокодисперсного порошка форстерита 2MgO·SiO₂ использован алкоксидный вариант золь-гель технологии, сущность которого заключается в получении монофазного золя. В качестве кремнийсодержащего компонента выбран гидролизат этилсиликата ЕТС-40. Ранее было установлено [6], что при использовании ряда соединений магния только ксерогель на основе ацетата магния Mg(CH₃COO)₂·4H₂O не содержит кристаллических фаз. В связи с этим для дальнейших исследований был избран гель, полученный на основе указанных ингредиентов, что позволило значительно интенсифицировать твердофазовые процессы. Для исследования легирующего действия ионов F⁻ использовано два соединения разного агрегатного состояния: порошок MgF₂ и раствор H₂SiF₆ (кислота:вода = 1:10). Первый добавляли в порошок высушенного геля (4 мас %), а второй – в исходный гелеобразующий раствор (4 об %).

Для полного завершения процесса гелеобразования полученные смеси выдерживали при комнатной температуре 2–3 сут и сушили при 115±1°C на протяжении 30 ч. Изучение процесса форстеритообразования и физико-химических явлений, происходящих в ходе этого проводилось с помощью дифференциально-термического, рентгенофазового, электронномикроскопического анализов и ИК-спектроскопии.

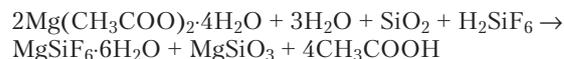
Согласно [7], процесс форстеритообразования из ксерогелей происходит выше 700°C и заканчивается при 1200°C. В данной работе термообработку порошков проводили в интервале температур 500–900°C. Нагрев ксерогелей осуществляли со скоростью 7,5°C/мин с выдержкой 2 ч при окончательной температуре.

Рентгенофазовый анализ образцов порошка, прошедшего термообработку при температурах 500°C и 600°C, свидетельствует об отсутствии фазы форстерита (образец №1). При 700°C фиксируется форстерит, содержание которого с повышением температуры до 900°C возрастает, о чем свидетельствует интенсивность основных максимумов (d/n 0.174, 0.246, 0.251, 0.277, 0.387 нм). Размер кристаллов при этом увеличивается от 0,1 до 5 мкм.

В случае введения в ксерогель порошка MgF₂ наличие форстерита наблюдается уже при 600°C (образец №2). Вместе с тем, остается незначительное количество фторида магния (d/n 0.327, 0.223, 0.171 нм). Наличие последнего наблюдается только до температуры 700°C включительно. Очевидно, что данная температура является недостаточной для процесса обменной диффузии, о чем будет сказано ниже.

На основании полученных результатов можно утверждать, что введение иона F⁻ в состав золя при добавлении в раствор системы MgO–SiO₂ незначительного количества сильной кислоты H₂SiF₆ позволяет еще в жидком состоянии осуществить обменные про-

цессы не только за счет диффузии, но и химической реакции:



Следует однако отметить, что рентгенофазовый анализ полученного ксерогеля не подтвердил образование кристаллической фазы MgSiF₆·6H₂O, поскольку разложение данного соединения происходит при температуре ~ 120°C, что практически совпадает с температурой сушки геля (115°C). При использовании H₂SiF₆ форстерит образуется уже при 600°C (образец №3), при этом его количество выше в сравнении с образцами 1 и 2.

В таблице показано сравнительные величины основного дифракционного максимума форстерита при разных температурах термообработки гелей. В качестве максимальной интенсивности (100%) служил пик на дифрактограмме образцов 3 при термообработке 900°C.

Таблица

Относительная интенсивность дифракционного максимума d/n 0,174 нм форстерита, %

Температура синтеза, °C	Номер образца		
	1	2	3
600	-	3,5	12
700	5	17	39
800	33	48	74
900	40	71	100

Фазовые превращения в ксерогелях на основе ацетата магния при их нагреве до температуры синтеза контролировали с помощью дифференциально-термического анализа (рис. 1). При нагреве ксерогеля наблюдаются интенсивные эндоэффекты в области 140–155°C и 310–350°C, что вызвано потерей кристаллогидратной воды соли и разрушением органической составляющей остатка. В области 435–457°C наблюдается экзоэффект, вызванный термоокислением органического остатка и его окончательным разрушением. Во время этого периода уменьшается масса образцов. Так, до 400°C потеря массы составляет 47–48 % (рис. 1б).

Важным с практической точки зрения является экзотермический эффект в области температур выше 590°C, который, вероятнее всего, отвечает образованию соединения 2MgO·SiO₂ (рис. 1а). Очевидно, присутствие легирующей добавки и есть причиной увеличения этого экзоэффекта и смещения его начала в область низких температур, что свидетельствует о более интенсивном минералообразовании. Наиболее характерно это наблюдается для образца 3, для которого указанный экзоэффект является более выразительным, в сравнении с образцами 1 и 2, что свидетельствует о большей эффективности добавки H₂SiF₆ по сравнению с MgF₂. В этом случае, согласно кривой ДТА, процесс форстеритообразования заканчивается при 900°C, о чем свидетельствует горизонтальная площадка кривой выше указанной температуры.

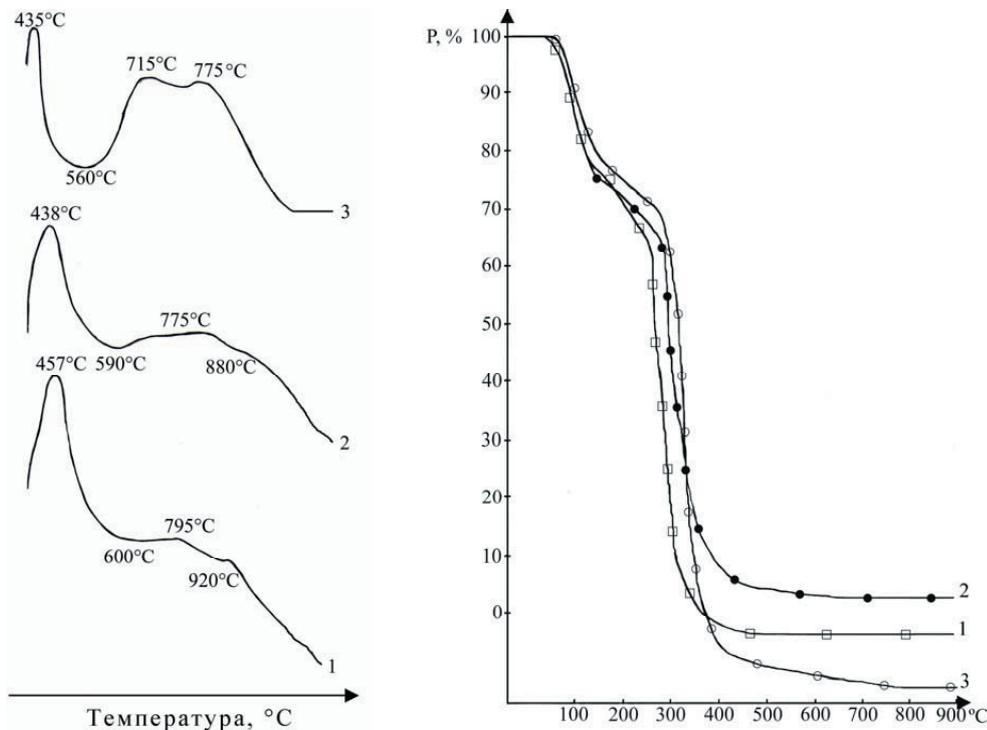


Рис. 1. ДТА (а) та ТГ (б) ксерогелей на основе ацетата магния: 1 – без добавок; 2 – с добавкой MgF₂; 3 – с добавкой H₂SiF₆ (кислота:вода = 1:10)

атомы кремния. Так, полосы поглощения в области 1120–1056 см⁻¹ отвечают валентным колебаниям (ν) атомной группы Si–O. Полосы поглощения в диапазоне 500–424 см⁻¹ относятся к деформационным колебаниям Si–O. Полосой колебания Si–O–Si является максимум в области ~ 1000 см⁻¹. Кроме этого, эта полоса, а также полоса в области ~ 920 см⁻¹ свидетельствуют об образовании ортосиликата магния с изолированными тетраэдрами [SiO₄]⁴⁻. Для MgO₆ октаэдра характерной полосой является 424 см⁻¹.

Детальный анализ спектра „б” позволяет отметить существенные отличия, по сравнению со спектром „а” (рис. 2).

Известно, что структура форстерита относится к „островной” с изолированными тетраэдрами [SiO₄]⁴⁻, которые связаны через ионы Mg²⁺ и образуют неправильные октаэдрические группы [MgO₆]¹⁰⁻. Тетраэдры [SiO₄]⁴⁻ попеременно направлены вершинами вверх и вниз. В структуру с изолированными тетраэдрами [SiO₄]⁴⁻ могут внедряться анионы [OH]⁻, [Cl]⁻ и [F]⁻, которые замещают кислород. В решетке форстерита возможно замещение [O]²⁻ ↔ [F]⁻ вследствие близости величин их ионных радиусов (0,136 нм та 0,133 нм соответственно) [8]. В результате такого замещения возникает поляризация участков кристаллической решетки минерала под действием ионов легирующей добавки, что способствует ускорению процессов форстеритообразования. Растворяясь в матрице (форстерите), добавка, содержащая ион F⁻, изменяет концентрацию точечных и линейных дефектов и тем самым диффузионную подвижность структурных элементов решетки.

Для подтверждения возможного замещения [O]²⁻ ↔ [F]⁻ проведено ИК-спектроскопические исследования. Согласно полученным данным (рис. 2) на спектре наблюдаются колебания, в которых принимают участие

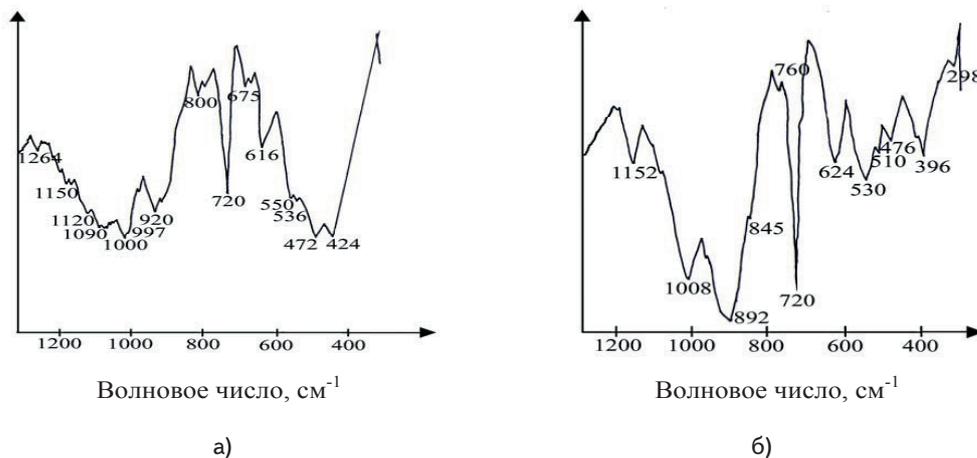


Рис. 2. ИК-спектры поглощения порошка форстерита: а – без добавок; б – с добавкой H₂SiF₆. Температура синтеза 900°C

Так, полностью исчезают полосы поглощения, связанные с колебаниями Si–O (1120, 1075, 1050, 500, 472 и 424 см⁻¹), полосы аморфного кремнезема 1090, 800 та 472 см⁻¹, а также полосы поликремниевой кислоты 1090, 954 и 800 см⁻¹. Вместо этого наблюдается увеличение интенсивности полосы 720 см⁻¹, которая отвечает связи ≡Si–F, что подтверждает внедрение F⁻ в структуру форстерита. Кроме этого, наблюдается интенсивная полоса при ~ 900 см⁻¹, а также в области 1000–1100 см⁻¹, которые являются основными полосами ортосиликата магния.

Для подтверждения имеющихся результатов получен дифференциальный ИК-спектр, где в канал сравнения устанавливали образец 1, а в рабочий канал – образец 2. Присутствие связи ≡Si–F фиксировалось

и на этом спектре, что подтверждается существованием полос 720 и 1352 см⁻¹. Полосы в области 550–472 см⁻¹ менее интенсивные, что еще раз подтверждает уменьшение количества групп [SiO₄]⁴⁻ с образованием связей ≡Si–F.

Выводы

Введение легирующей добавки, содержащей ион F⁻, позволяет получить кристаллическую фазу форстерита уже при 600°C, то есть снизить начальную температуру синтеза порошка на 100°C и значитель-

но увеличить его содержание. Ускорение процесса форстеритообразования и активное формирование минерала обусловлены поляризацией участков кристаллической решетки форстерита в результате частичного замещения O²⁻ на F⁻, полное завершения синтеза которого наблюдается уже при температуре 900°C (ДТА). Ион фтора, введенный в состав золя в жидком состоянии с кислотой H₂SiF₆, проявляет большее легирующее действие, чем MgF₂, поскольку позволяет осуществлять обменные процессы не только за счет диффузии, но и химической реакции при комнатной температуре в процессе формирования геля.

Литература

1. Kazakov A., Komarneni S., Roj R. Preparation and Identification of Forsterite (Mg₂SiO₄) by Nanocomposite Sol-Gel Processing // *Materials Letters*. 1990. V. 9. № 10. P. 405-409.
2. Попова О.Н. Фазовый состав и морфология золь-гель порошка форстерита. // *Успехи в химии и хим. технол.* 2005. 19. №8. С. 69-72.
3. Карякин Л.И. Петрография огнеупоров. Харьков: Metallurgizdat, 1962. 314 с.
4. Пат. 7208434 США, МПК С 04 В 35/20 (2006.01), С 04 В 35/465 (2006.01).
5. Стоцкая О.А., Подденежный Е.Н., Бойко А.А., Богатырев В.М., Борисенко Н.В., Ясюкевич А.С., Мандрик А.В. Хромсодержащие нанокерамические порошки на основе форстерита и мулита – перспективные материалы для формирования активных лазерных сред и люминофоров // *Перспективные материалы*. 2006. №6. С. 34-39.
6. Вахула Я.И., Луцюк И.В., Борщисин И.Д. Влияние величины pH и концентрации реагентов на гелеобразование магнийсиликатных коллоидных растворов // *ЖПХ*, 2008. Т.81. Вып.5. С. 872-874.
7. Адрианов Н.Т., Стрельникова С.С., Дягилец С.М., Федорова С.Ю. Влияние природы исходных компонентов на синтез форстерита, полученного золь-гель методом // *Стекло и керамика*. 2002. №6. С. 16-19.
8. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Metallургия, 1982. 632 с.