

І.В. Луцюк, І.Д. Борщишин, Я.І. Вахула
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології силікатів

ТЕРМООБРОБКА ГЕЛЬ-ПОРОШКІВ СИСТЕМИ MgO-SiO₂

© Луцюк І.В., Борщишин І.Д., Вахула Я.І., 2008

Досліджено, що вид вихідної сполуки магнію істотно впливає на повноту і хід реакції в колоїдних розчинах. Методом РФА встановлено температуру початку форстеритоутворення гель-порошків.

It was investigated that the kind starting combination of the magnesium essentially influence on the fullness and speed of the reaction in colloidal solutions. It was determined by method RFA the temperature of beginning creation forsterite of gel-powders.

Постановка проблеми. Інтенсифікація технологічних процесів в технології неорганічних речовин постійно вимагає створення нових матеріалів, що мають багато спеціальних властивостей. Більшість сучасних нанотехнологій спрямовані на розроблення функціональних порошків, покриттів, плівок, які в тонкому шарі чи невеликій кількості забезпечують високі експлуатаційні властивості існуючим матеріалам.

Оксидні керамічні порошки, зокрема форстеритові, широко застосовуються в радіотехнічній, електронній та інших галузях промисловості завдяки високим електроізоляційним, жаростійким та корозійностійким властивостям. Одержання цих порошків однорідними та високочистими є доволі проблематичним, але надзвичайно важливим завданням.

Існуючі способи одержання функціональних порошків доволі енергозатратні, оскільки потребують високих температур для їх синтезу і тривалого періоду часу для подрібнення. Однак при використанні оксидів навіть технічної чистоти для повного спікання і форстеритоутворення необхідна температура приблизно у 1800 °С.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Для отримання високодисперсних порошків найперспективнішою є золь-гель технологія, яка в останній час широко використовується завдяки простоті, доступності сировинних матеріалів і обладнання [1, 2]. Застосування цього методу дає можливість синтезувати ультрадисперсні порошки складного складу, знизити температуру їх синтезу, контролювати морфологію і фазовий склад матеріалу. Автори [3] пропонують синтезувати форстерит з розчину ацетату магнію, білої сажі в присутності полівінілового спирту як гелеутворювального компонента. Але недоліком є те, що біла сажа містить значну кількість Na₂O (близько 1%), що неприпустимо при отриманні чистих порошків для техніки.

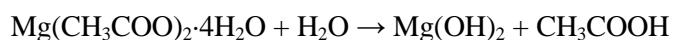
Мета роботи – вивчити вплив природи солей магнію і силіційвмісного компонента на синтез і властивості активного порошку форстериту із використанням золь-гель методу.

Результати досліджень. Під час вибору матеріалів для синтезу форстеритового порошку виходили з доступності, розчинності і температури розкладу. Тому в роботі як вихідні компоненти використовували кристалогідрати сполук магнію: хлорид MgCl₂·6H₂O, сульфат MgSO₄·7H₂O, ацетат Mg(CH₃COO)₂·4H₂O і безводний сульфат MgSO₄. Для одержання однорідного силіційвмісного золю прекурсором були гідролізати тетраетоксисилану (ТЕОС) та етилсилікату (ЕТС-40), які найчастіше використовуються в золь-гель технології.

Вказані солі розчинялись у дистильованій воді за кімнатної температури. Було приготовано дві серії розчинів. Для коректності експерименту концентрація розчинів усіх солей була однаковою і становила 0,7 та 1 моль/л.

Після повного розчинення солей через 15 хв вимірювали рН. Як зрозуміло з табл. 1, рН усіх розчинів знаходиться у слабкокислій і нейтральній областях і становить 5,87–7,65. Як виняток, є

розчин ацетату магнію, значення рН якого зсувається в область лужних значень і становить 8,60. Це стає зрозумілим, якщо врахувати, що сіль $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ гідролізує за реакцією



із утворенням лужного середовища.

Розчини (золі) готувались змішуванням інгредієнтів у необхідному співвідношенні, приливаючи гідролізати ТЕОС та ЕТС-40 до водних розчинів солей. Після перемішування золю повторно вимірювали рН, значення якого в усіх випадках різко зменшувалося. Враховуючи те, що рН гідролізованого ТЕОС приблизно дорівнює 2, таке зменшення є цілком закономірним.

Одержані графічні залежності в'язкості з часом для усіх приготованих розчинів дали змогу визначити загальну тривалість гелеутворення.

Таблиця 1

рН і тривалість гелеутворення колоїдних розчинів системи Mg^{2+} - SiO_3^{2-} - H_2O

Магнійвмісний компонент	рН водного розчину солі	рН розчину солі з додатком ТЕОС	Концентрація, моль/л	Тривалість гелеутворення
$Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	8,60	6,78	1,0 0,9	10 хвилин 45 хвилин
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	6,35	3,92	1,0 0,7	1 доба 6 діб
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	7,65	2,67	1,0 0,7	6 діб 11 діб
$MgSO_4$	5,87	3,90	1,0 0,7	3 доби 8 діб

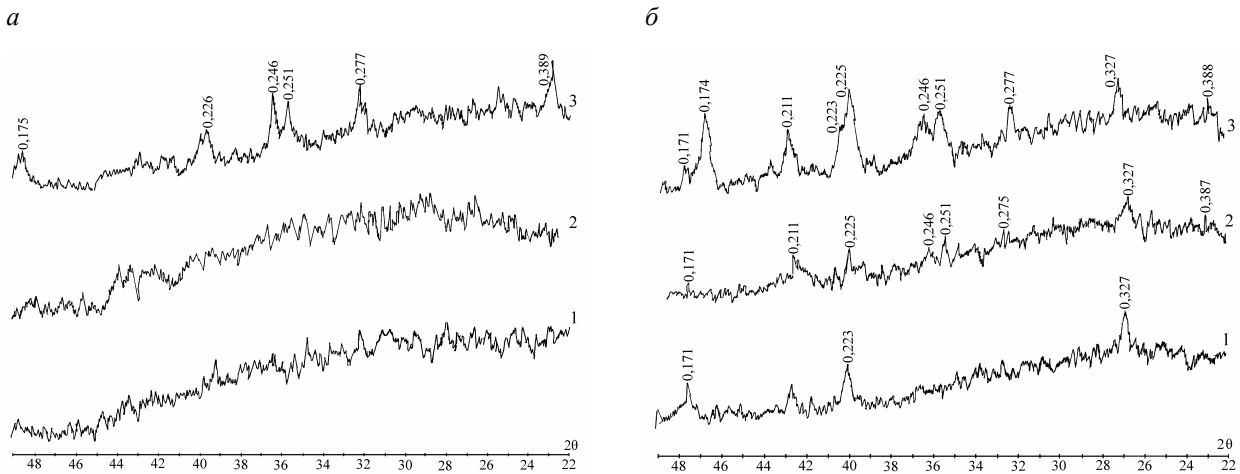
Отримані гелі витримувались за кімнатної температури 2–3 доби, після чого їх сушили за температури $115 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ упродовж 30 годин. Фазовий склад і структуру отриманих порошків досліджували за допомогою рентгенофазового аналізу. В результаті досліджень встановлено, що при використанні сульфату магнію в порошок присутні сульфати і силікати магнію. Порошок на основі ацетату магнію не містить кристалічних фаз, що підтверджується відсутністю чітких максимумів на дифрактограмі. У зв'язку з його рентгеноаморфністю, яка дає змогу значною мірою інтенсифікувати твердофазові процеси, для подальших досліджень було вибрано вказаний гель.

За даними робіт [3, 4] при синтезі форстериту із ксерогелів процес форстеритоутворення починається за температури, вищої за $600 \text{ }^\circ\text{C}$, і завершується за температури $1200 \text{ }^\circ\text{C}$. Враховуючи цей факт, термообробку ксерогелів проводили за температур 500, 600 і $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Ксерогелі нагрівали зі швидкістю $500 \text{ }^\circ\text{C}/\text{год}$ із витримкою за кінцевої температури 2 год.

Рентгенофазовий аналіз порошку після термообробки за температур 500 і $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 1, а, криві 1, 2) показав відсутність будь-яких кристалічних фаз і тільки за 700°C (рис. 1, а, крива 3) спостерігаються перші ознаки утворення форстериту ($d/n=0,387; 0,277; 0,251; 0,246; 0,226; 0,175 \text{ нм}$).

З метою зниження температури мінералоутворення було використано відому дію мінералізаторів. Для цього до складу ксерогелів вводили мінералізатор MgF_2 в кількості 4 % мас. Оскільки останній нерозчинний у воді, то його вводили механічним перемішуванням під час подрібнення ксерогелів в агатовій ступці.

Аналіз результатів термообробки (рис. 1, б) за аналогічних температур дає змогу виявити наявність форстериту вже за температури $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 1, б, крива 2), а кількість його збільшується з підвищенням температури (рис. 1, б, крива 3). Крім того, на усіх дифрактограмах присутні піки, які відповідають фториду магнію ($d/n=0,327; 0,223; 0,171 \text{ нм}$), що свідчить про неповне залучення іонів F до структури порошків.



Дифрактограми порошків на основі $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ після термообробки за температури 500° (1), 600° (2) і 700 °С (3):
а – без добавки; б – з добавкою MgF_2

Розмір і форму частинок і агрегатів визначали за допомогою мікроскопічного аналізу одержаного порошку.

Встановлено, що зерна порошку, синтезованого за температури 500 і 600 °С є овальної форми. За збільшення температури синтезу до 700 °С спостерігається наявність кристалів сферичної форми, що свідчить про утворення форстериту. При додаванні мінералізатора MgF_2 утворюється незначна кількість форстериту овальної, рідше – сферичної форми, і кількість його збільшується з підвищенням температури до 700 °С.

У результаті досліджень встановлено, що розмір зерен порошку становить 0,1–10 мкм (табл. 2).

Таблиця 2

Результати досліджень

Температура синтезу, °С	Розмір кристалів форстериту, мкм
600 (з добавкою MgF_2)	0,1-5
700	0,2-8
700 (з добавкою MgF_2)	0,2-11

Одержаний порошок характеризується такими властивостями: істинна густина – 213–272 кг/м³; питома поверхня – 270 м²/кг; коефіцієнт злипання – 31 %.

Висновки. Показано, що рН середовища і концентрація вихідних розчинів істотно впливають на тривалість гелеутворення. Так, за зміни концентрації вихідних розчинів від 1 до 0,7 моль/л тривалість гелеутворення збільшується майже вдвічі. Максимальне значення рН характерне для розчину на основі ацетату магнію і становить 6,78. При цьому тривалість гелеутворення – 45 хв. Для решти розчинів рН знаходиться в межах від 2,67 до 3,92, а тривалість гелеутворення зростає до 3–11 діб.

Рентгенофазові дослідження показали, що після термообробки порошку висушеного гелю на основі ацетату магнію за температури 500 і 600 °С відсутні будь-які кристалічні фази, а за температури 700 °С спостерігаються перші ознаки утворення форстериту. Встановлено, що розмір кристалів форстериту зростає за збільшення температури синтезу і становить 0,1–10 мкм.

Показано, що введення мінералізатора MgF_2 в кількості 4 мас.% до складу висушених гелепорошків знижує температуру форстеритоутворення до 600 °С.

1. Turner C.W. *Sol-Gel Principles and Applications* // *Amer. Ceram. Soc. Bull.* – 1991. – V.70. – №9. – P.1487–1490. 2. Семченко Г.Д. *Золь-гель процесс в керамической технологии.* – Харьков, 1997. – 144 с. 3. Влияние природы исходных компонентов на синтез форстерита, полученного золь-гель методом / Н.Т. Андрианов, С.С. Стрельникова, С.М. Дягилец, С.Ю. Федорова // *Стекло и керамика.* – 2002. – №6. – С.16–19. 4. Афонина Г.А., Леонов В.Г., Попова О.Н. *Получение порошка форстерита методами золь-гель технологии* // *Стекло и керамика.* – 2005. – №8. – С. 19–23.