Статья поступила в редакцию 01.07.2015,
доработана 23.01.2016

DOI 10.20915/2077-1177-2015-0-4-34-45
УДК 006.9:54.055:546.87:546.273-31

РАЗРАБОТКА СПОСОБА СИНТЕЗА МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СТЕКЛОВИДНЫХ ОБРАЗЦОВ НА ОСНОВЕ СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ ФЛЮСОВ СИСТЕМЫ $Bi_2O_3–B_2O_3$

Кутвицкий В.А., Борисова В.В., Миронова Е.В., Маруф М.

В статье приведен подход к разработке многофункциональных стекловидных образцов состава на основе флюса Bi_2O_3-B_2O_3 и показана возможность использования их в качестве стандартных образцов состава в рентгенофлюоресцентном и люминесцентном методах анализа многокомпонентных оксидных материалов. Синтез стекловидных образцов заключается в смешении исходных оксидных компонентов, растворении их в стеклообразующей матрице при температуре 1273–1373 К, выдержке расплава при этой температуре в течение часа, закалке на воздухе в подготовленную форму (Т = 373 К) и послезакалочный отжиг. Исследована кинетика растворения анализируемого материала на примере лангасита, рассчитаны кинетические параметры, что позволило оценить время растворения. Показана необходимость проведения отжига стекловидных образцов для повышения их прочностных характеристик.

Ключевые слова: многофункциональный стекловидный образец, состав флюса, способ синтеза, кинетика растворения.

Ссылка при цитировании: Разработка способа синтеза многофункциональных стекловидных образцов на основе стеклообразующих флюсов системы Bi_2O_3-B_2O_3 / В.А. Кутвицкий [и др.] // Стандартные образцы. 2015. № 4. С. 34–45.

Авторы:

КУТВИЦКИЙ В.А.
Д-р хим. наук, профессор кафедры Стандартизации и менеджмента качества МИТХТ им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова»
Российская Федерация, 119571, г. Москва, пр-т Вернадского, 86
Тел.: 8 (495) 246-05-55 (доб. 291)
E-mail: kutvolga@yandex.ru

БОРИСОВА В.В.
Канд. хим. наук, доцент кафедры Стандартизации и менеджмента качества МИТХТ им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова»
Российская Федерация, 119571, г. Москва, пр-т Вернадского, 86
Тел.: 8 (495) 246-05-55 (доб. 291); 8 (905) 522-15-37
E-mail: vv_borisova@mail.ru

МИРОНОВА Е.В.
Старший преподаватель кафедры Аналитической химии МИТХТ им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова»
Российская Федерация, 119571, г. Москва, пр-т Вернадского, 86
Тел.: 8 (495) 246-05-55 (доб. 291)
E-mail: mironova_ev@pochta.ru

МАРУФ М.Р.
Профессор, руководитель департамента аналитики Сирия, г. Латакия, Тишрин университет
Тел.:+96 (399) 956-84-73
E-mail: Mohammad0053@mail.ru

Введение

Стандартные образцы (СО) занимают ключевое место при проведении измерений, обеспечивая их единство и метрологическую прослеживаемость. Являясь одним из доступных и эффективных средств передачи единиц величин, СО широко используются в испытательных лабораториях для контроля точности результатов измерений, градуировки, поверки, калибровки средств измерений, валидации методик измерений, при оценке квалификации лабораторий.

Существует широкий круг многокомпонентных оксидных соединений и систем, активно использующихся в современной технике, для которых остро стоит проблема аналитического контроля в процессе их синтеза и использования. «Это обуславливает необходимость создания стандартных образцов состава многокомпонентных оксидных соединений, предназначенных для метрологического обеспечения измерений массовой доли элементов в многокомпонентных оксидных соединениях методом рентгенофлуоресцентного анализа, люминесцентным методом. Важной составляющей создания подобных стандартных образцов является синтез и изготовление материала, достаточного однородного и стабильного в отношении значений аттестуемых характеристик (показателей состава)».

Среди способов получения материала стандартных образцов состава многокомпонентных оксидных соединений наиболее распространенными являются: смешение исходных компонентов известного состава в требуемом соотношении с возможными последующими стадиями прессования и плавления; сплавление исследуемого материала со специально подготовленными смесями, способными растворять анализируемый компонент при повышенных температурах и образовывать при охлаждении с достаточно высокой скоростью стеклообразный образец с однородным распределением элементов, входящих в состав анализируемого материала. Наиболее эффективным способом анализа многокомпонентных оксидных материалов и систем и способом создания материалов многокомпонентных оксидных соединений является стеклование с использованием легкоплавких флюсов, поскольку при правильном выборе растворителя они позволяют получать однородные, оптически прозрачные образцы.

Экспериментальная часть

Выбор состава стеклообразующего флюса

При выборе состава стеклообразующей матрицы для реализации синтеза стекловидных образцов многокомпонентных оксидных соединений – материалов стандартных образцов для метрологического обеспечения измерений массовой доли элементов в многокомпонентных оксидных соединениях методом рентгенофлуоресцентного анализа исходили из следующих принципов:

1) использование в качестве компонентов флюса минимального числа оксидов, обладающих высокой химической активностью, устойчивостью при высоких температурах;

2) применение в качестве одного из компонентов флюса оксида тяжелого элемента с относительно низкой вязкостью, температурой плавления и высокой химической активностью;

3) один из компонентов флюса должен быть типичным стеклообразователем.

Типичными стеклообразователями являются GeO_2, B_2O_3, SiO_2 и P_2O_5. Оксиды алюминия, галлия, висмута, вольфрама и молибдена сами по себе практически не образуют стекол, но в комбинациях оксидных фаз их скрытые стеклообразующие возможности резко усиливаются [1].

Флюсы, в состав которых входят такие стеклообразователи, как оксиды кремния, фосфора и германия, занимают определенное место в аналитической практике, но имеют ряд недостатков. Прежде всего к недостаткам следует отнести то, что сплавление флюса с анализируемым материалом может привести к изменению состава за счет потери части исследуемого материала при плавлении, в результате чего точность определения компонентов ухудшается [1, 2].

В качестве стеклообразующего компонента флюса был выбран B_2O_3. Кроме способности к стеклованию, оксид бора обладает более низкими температурами, при которых достигается растворение исследуемого многокомпонентного оксидного материала (вещества) по сравнению с силикатными, германатными или фосфатными флюсами и высокой рентгенопрозрачностью [3, 4]. Однако существующие на основе B_2O_3 флюсы при растворении в них тугоплавких оксидов требуют относительно высокого разбавления и проведение синтеза при высоких температурах, а высокая вязкость стеклообразующей смеси делает необходимой последующую обработку поверхности образцов сравнения, что снижает экспрессность процесса их приготовления (увеличивает количество операций и ухудшает метрологические характеристики СО). Поскольку B_2O_3 образует со многими оксидами область расслаивания, а соответствующая ей монотектическая горизонталь лежит при весьма высоких температурах, в состав стеклообразующей смеси необходимо вводить второй компонент, который способствовал бы понижению температуры плавления и увеличению растворимости различных оксидов в смеси.

В качестве второго компонента флюса был выбран Bi_2O_3, который обладает относительно малой вязкостью, высокой химической активностью в расплавленном состоянии и способностью к стеклообразованию при высоких скоростях охлаждения [5]. Так как в стеклах, содержащих Bi_2O_3, образуются те же структурные единицы, что и в соединениях со структурами силленита и эвлитина, то такие стекла обладают способностью люминесцировать, что позволит использовать образцы сравнения в люминесцентном методе анализа оксидных соединений и систем. Кроме того, присутствие оксида висмута в составе флюса позволяет использовать аналитические линии висмута в качестве внутреннего стандарта в рентгенофлуоресцентном методе анализа, сводя до минимума взаимное влияние определяемых элементов.

Выбор условий приготовления образцов

Получение однородных образцов относительно массовой доли в объеме материала в значительной степени зависит от качества исходных материалов и условий приготовления образцов.

А) Требования к исходным материалам

Для приготовления образцов были использованы оксиды висмута и бора квалификации «ос. ч».

С целью устранения систематической погрешности, обусловленной возможным поглощением влаги компонентами флюса и исследуемого материала, провели эксперименты по выявлению влагопоглощения. Для этого навески оксида висмута, оксида бора и исследуемого материала помещали в печь, нагревали до определенной температуры и выдерживали при этой температуре в течение часа. Затем навески охлаждали, взвешивали, определяли изменение их массы и вновь отжигали при той же температуре. Если при повторном взвешивании наблюдали изменение массы навески, отжиг продолжали до тех пор, пока разница в величине масс становилась меньше установленного значения (10^{-3} г). Результаты проведенных экспериментов показали, что оксид висмута практически не изменяет своей массы. Для оксида бора трехчасовой отжиг оказался достаточным, и изменение его массы составило от 0,9 до 1,5 % (p = 0,95, n = 15). Поэтому оксид бора с целью обеспечения возможности его длительного хранения без изменения состава подвергался вакуумной переплавке и хранился в условиях, исключающих влагопоглощение.

Б) Синтез образцов

При выборе соотношения компонентов стеклообразующей смеси опирались на диаграммы фазовых равновесий системы Bi_2O_3–B_2O_3 [6] и диаграммы фазовых равновесий висмутсодержащих, оксидных многокомпонентных систем, в которых присутствует область стеклообразования [7]. В системе B_2O_3–Bi_2O_3 граница области обычных стекол соответствует 57 % масс. B_2O_3. В двойных и тройных системах, содержащих Bi_2O_3 и B_2O_3, при больших содержаниях оксида висмута граница области расслаивания может достигать 35 % масс B_2O_3. Учитывая необходимость получения однородных стеклообразных образцов, ограничивались областью обычного стеклообразования в исследуемых системах. Для унификации способа синтеза образцов сравнения и получения однородных прозрачных стекол была выбрана стеклообразующая смесь состава 70 % масс. Bi_2O_3 – 30 % масс. B_2O_3.

К факторам, влияющим на качество образцов (однородность, стабильность), следует отнести степень разбавления пробы, температуру растворения, скорость охлаждения расплава, а также дополнительные процедуры, связанные с обработкой поверхности синтезированного образца и сроком его службы.

Исследование процесса растворения анализируемых оксидных материалов во флюсе состава 70 % масс. Bi_2O_3 – 30 % масс. B_2O_3 было изучено на примере растворения лангасита $La_3Ga_5SiO_{14}$, так как это соединение плавится при высокой температуре (T = 1743 К), является многокомпонентным, имеет в составе различные по своей природе и содержанию элементы.

Предварительный анализ растворимости лангасита в смеси 70 % масс. Bi_2O_3 – 30 % масс. B_2O_3 позволил установить зависимость между температурой плавления и содержанием лангасита в расплаве. Экспериментальные данные (рис. 1) показали, что температура растворения лангасита в расплаве флюса 70 % масс. Bi_2O_3 – 30 % масс. B_2O_3 не превышает 1100 К в диапазоне содержаний лангасита от 1 до 12 % масс. Линия ликвидуса лангасита в расплаве смеси оксидов висмута и бора лежит ниже соответствующей линии для лангасита в расплаве Bi_2O_3 примерно на 170–240 градусов. Это доказывает, что оксид бора позволяет понизить температуру плавления и получить стеклообразные образцы в одну стадию.

Однако термический метод анализа не позволяет определить концентрацию насыщения расплава стеклообразующей смеси лангаситом и установить время, необходимое для достижения этой концентрации. Поэтому было проведено исследование кинетики растворения лангасита в расплаве флюса состава 70 % масс. Bi_2O_3–30 % масс. B_2O_3.

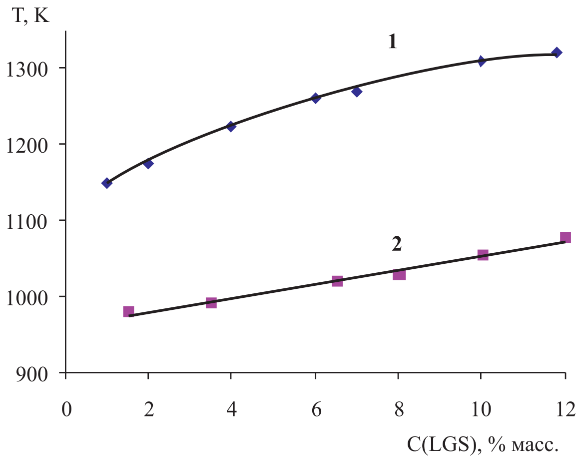

Рис. 1. Линии предельной растворимости лангасита в Bi_2O_3 (1) и лангасита в смеси 70 % масс. Bi_2O_3 – 30 % масс. B_2O_3 (2)

Исследование растворения оксидных соединений в стеклообразующей смеси

Для кинетических исследований процесса растворения анализируемого материала использовали метод равнодоступной поверхности вращающегося диска. Этот метод широко используется для исследования гетерогенных процессов, протекающих на границе раздела твердое тело – жидкость. Его достоинством является эквивалентность условий переноса реагирующих веществ к любой точке вращающегося диска, используемого в качестве поверхности, на которой происходит реакция. Концентрация вещества в любой точке поверхности и скорость реакции сохраняются постоянными. Таким образом, метод позволяет получить точное решение системы уравнений гидродинамики, описывающих процесс диффузии в жидкой среде [8]. Обычно расчет скорости растворения ведут по убыли массы образца, опускаемого в расплав растворителя, но часть растворителя неизбежно остается на образце, что вносит существенную систематическую погрешность в результаты измерений. Поэтому нами предложено определение количества растворенного вещества проводить методом рентгенофлуоресцентного анализа.

Кинетику растворения лангасита в стеклообразующей смеси исследовали на специально сконструированной установке, состоящей из следующих блоков:

1) печь с резистивным нагревателем;

2) блок питания электропечи;

3) блок управления и регулирования температуры в рабочем пространстве печи;

4) блок регулирования скорости вращения штока с образцом.

Печь представляла собой один из вариантов вертикальной шахтной печи мощностью 3 кВт. Температура в рабочем пространстве печи изменялась от 293 до 1473 К. Внутри печи помещали керамический стакан с отверстием для крепления термопары, служивший одновременно пьедесталом для тигля. Термопару устанавливали непосредственно у днища тигля, что позволило избежать дополнительной погрешности при измерении температуры расплава в печи. Сверху рабочее пространство закрывали специальной крышкой с отверстием для обеспечения возможности перемещения штока с исследуемым образцом в вертикальном направлении.

Блок управления температурой в рабочем пространстве состоял из высокочастотного регулятора температуры ВРТ-2 и усилителя сигнала. В данной установке температура печи регулировалась с точностью ±0,5 К.

Печь устанавливали вертикально на хорошо закрепленной металлической подставке, на которой фиксировалась металлическая ось с горизонтально закрепленным электродвигателем, обеспечивавшим необходимую скорость вращения штока с анализируемым образцом. Данный способ крепления электродвигателя позволил осуществлять перемещение блока вращения электродвигателя и штока с образцом и создавать возможность точной фиксации момента контакта исследуемого образца с расплавом смеси. Скорость вращения вала электродвигателя регулировали подаваемым на него напряжением.

Указанные особенности экспериментальной установки обеспечили возможность эффективного и качественного проведения кинетических исследований.

Образцы для растворения изготавливали из шихты лангасита, полученной по технологии самовоспламеняющегося синтеза (СВС) или из монокристаллов. Шихту прессовали с целью обеспечения формирования образцов с заданным диаметром 1 см и отжигали при температуре 1273 К. Исследуемый образец помещали в кварцевый держатель, который крепили в нижней части штока. Размер и форму образца выбирали таким образом, чтобы обеспечить отсутствие краевых эффектов и влияния естественной конвекции.

Стеклообразующий флюс состава 70 % масс. Bi_2O_3 – 30 % масс. B_2O_3 готовили путем смешения в агатовой ступке предварительно взвешенных масс навесок оксидов висмута и бора с точностью ±0,0002 г. Навеску переносили в алундовый тигель вместимостью 29 см^3, к днищу которого крепили брусок из шамота, соответствующий по размерам углублению в подставке. Затем тигель устанавливали таким образом, чтобы выступ на днище тигля размещался внутри проточки пьедестала, чтобы предотвратить возможность его смещения при вращении образца в расплаве. Поднимали температуру в печи до заданной величины и опускали шток с образцом в тигель. Скорость растворения образца измеряли при скоростях вращения штока 80, 120, 195, 250 и 320 об/мин. Время растворения выбирали экспериментально и фиксировали секундомером. Скорость растворения лангасита определяли по формуле по содержанию элементов, входящих в состав лангасита:

$$\upsilon = \frac{m}{\pi \cdot r^2 \cdot \tau}, \tag{1}$$

где m – масса образца для растворения, г;

r – радиус образца, см;

τ – время растворения, с.

Анализ кинетических закономерностей процесса растворения лангасита в стеклообразующей смеси заключался в определении скорости его растворения при температурах 1115, 1150, 1200 К.

Скорость растворения лангасита устанавливали по содержанию лантана и галлия в стекловидных излучателях рентгенофлуоресцентным методом. Для этого заранее были синтезированы две серии стекловидных образцов, в которые вводилось строго определенное количество оксида лантана (1-я серия) и оксида галлия (2-я серия) для построения соответствующих градуировочных зависимостей. Исследования проводили на рентгеновском спектрометре PW–1400 («Филипс»). Для генерации рентгеновского излучения использовали трубку с вольфрамовым анодом для определения лантана и галлия и скандиевым анодом – для определения кремния. Напряжение и ток накала рентгеновской трубки составляли 40 кВ и 30–50 мА соответственно.

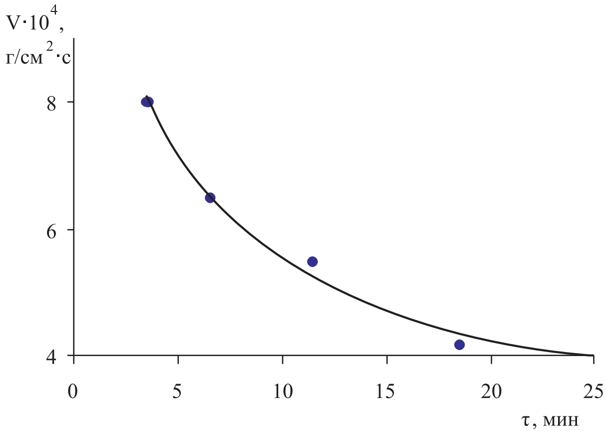

Рис. 2. Зависимость скорости растворения лангасита в смеси Bi_2O_3–B_2O_3 от времени

Детекторами служили сцинтилляционный и пропорциональный проточный счетчики. Для определения лантана и галлия применяли кристалл-анализатор LiF 200 и PET – для кремния. В качестве аналитических линий использовали $L_{\alpha 1}$-линию лантана, $K_{\alpha 1}$-линии галлия и кремния.

В начале устанавливали время наступления стационарного режима, чтобы избежать ошибок при определении скорости растворения образца в условиях нестационарного режима. Характер изменения скорости растворения лангасита (рис. 2) показал, что область нестационарного процесса растворения не превышает 7 мин. Так как время растворения при всех скоростях должно быть не меньше 20 мин, для экспериментов выбрали время растворения 30 мин.

На рис. 3 и 4 представлены результаты исследования скорости растворения лантана и галлия от скорости

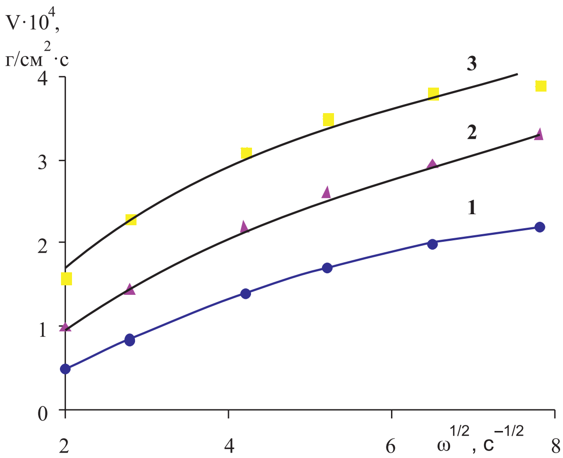

Рис. 3. Зависимость скорости растворения лантана в расплаве смеси Bi_2O_3–B_2O_3 от скорости вращения при разных температурах:

1 – T_1 = 1115 К; 2 – T_2 = 1150 К; 3 – T_3 = 1200 К

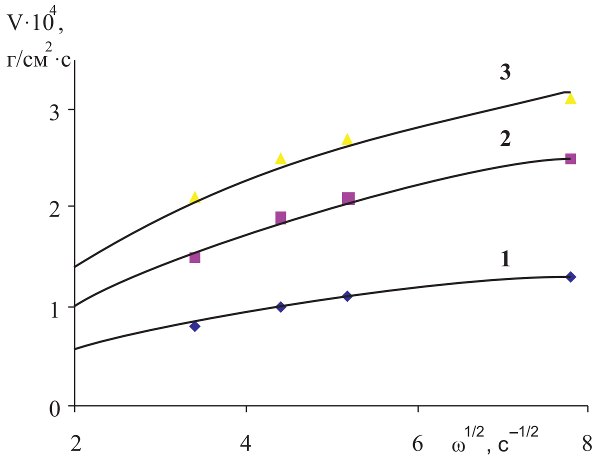

Рис. 4. Зависимость скорости растворения галлия в расплаве смеси Bi_2O_3–B_2O_3 от скорости вращения при разных температурах

1 – T_1 = 1115 К; 2 – T_2 = 1150 К; 3 – T_3 = 1200 К

Таблица 1
Эффективные коэффициенты диффузии и энергия активации процесса растворения лантана и галлия в смеси 70 % масс. Bi_2O_3 – 30 % масс. B_2O_3

T, K	La				Ga			
	C_H, % масс.	C_0, % масс.	$D\cdot10^7$, см²/с	ΔE_v, кДж/моль	C_H, % масс.	C_0, % масс.	$D\cdot10^7$, см²/с	ΔE_v, кДж/моль
1115	2,88	0,12	59	96 ± 10	2,32	0,11	25	100 ± 10
1150	3,80	0,50	95		3,15	0,38	27	
1200	4,80	0,82	100		3,98	0,75	39	

вращения при различных температурах. В обоих случаях порядок величины скорости растворения элементов 10^{-4} г/см²·с, но для лантана она выше, что объясняется большим его содержанием в лангасите. Характер зависимостей скорости растворения от $\sqrt{\omega}$ для лантана и галлия практически идентичен: с увеличением скорости вращения диска скорость растворения увеличивается пропорционально $\sqrt{\omega}$, и только при скоростях вращения, превышающих 250 об/мин, появляется участок насыщения. Таким образом, при малых скоростях вращения процесс протекает в диффузионном режиме, который затем переходит в режим смешанной кинетики. Поскольку реальный процесс растворения лангасита в стеклообразующей смеси лимитируется диффузией, то интерес представляют процессы при скоростях вращения диска менее 200 об/мин. В этой области скорость растворения экспоненциально увеличивается при увеличении температуры и в первом приближении может быть описана уравнением Аррениуса:

$$\upsilon = \upsilon_0 \cdot e^{\frac{E_\upsilon}{R\cdot T}}, \qquad (2)$$

где V_o – скорость растворения компонента при начальной температуре растворения, г/см²·с;

ΔE_v – энергия активации скорости растворения, Дж/моль;

R – универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж/моль·К;

T – температура, К.

Энергию активации скорости растворения определяли по углу наклона прямых, построенных в координатах (-ln$V$) – 1/T (рис. 5, 6). Учитывая относительно высокую вязкость стеклообразующей смеси, рассчитанные значения энергии активации процесса растворения лантана и галлия (табл. 1) достаточно хорошо согласуются с утверждением о диффузионной природе процесса растворения при малых скоростях вращения диска.

Чтобы воспользоваться уравнением 18 Левича [20] для определения коэффициентов диффузии элементов в расплаве, необходимо определить концентрацию насыщения расплава стеклообразующей смеси соответствующим элементом. Для этого провели серию экспериментов по растворению известного количества лангасита в стеклообразующей смеси. По мере увеличения содержания лангасита при постоянной скорости вращения диска и фиксированной температуре скорость растворения линейно уменьшается и становится равной нулю при концентрации насыщения. Проведенные

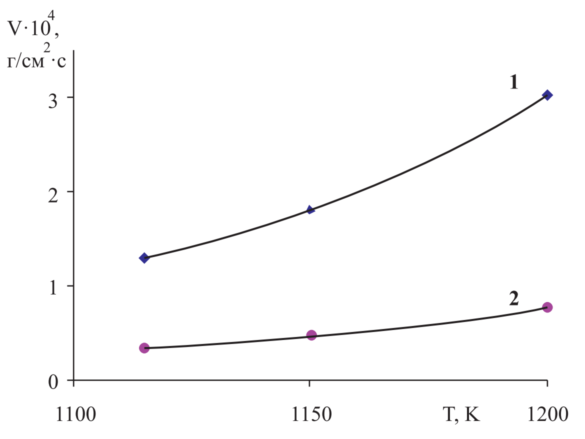

Рис. 5. Зависимость скорости растворения лантана (1) и галлия (2) в расплаве смеси Bi_2O_3–B_2O_3 от температуры

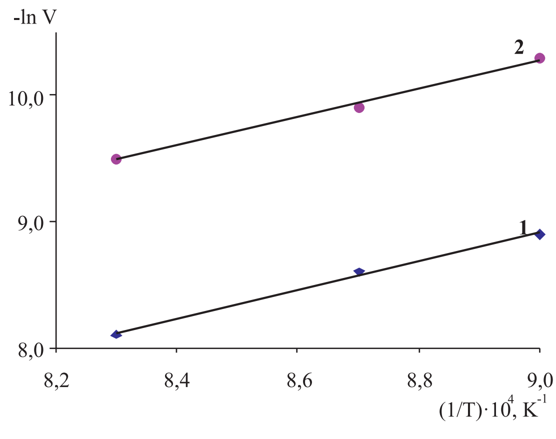

Рис. 6. Зависимость скорости растворения лантана (1) и галлия (2) от температуры в координатах (-ln$V$) – 1/T

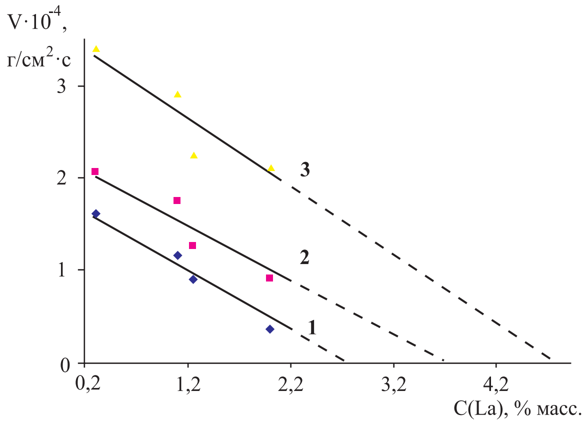

Рис. 7. Зависимость скорости растворения лантана в расплаве смеси Bi_2O_3–B_2O_3 от его содержания при разных температурах:

1 – T_1 = 1115 K; 2 – T_2 = 1150 K; 3 – T_3 = 1200 K

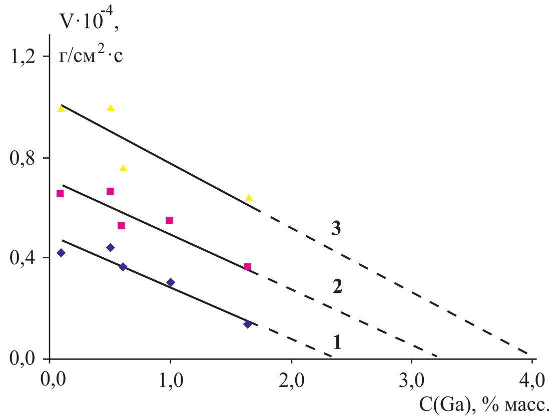

Рис. 8. Зависимость скорости растворения галлия в расплаве смеси Bi_2O_3–B_2O_3 от его содержания при разных температурах:

1 – T_1 = 1115 K; 2 – T_2 = 1150 K; 3 – T_3 = 1200 K

исследования показали уменьшение скорости растворения и лантана и галлия по мере растворения лангасита в смеси при изученных температурах (рис. 7, 8). Аппроксимацией прямых до пересечения их с осью концентраций получили концентрации насыщения расплава смеси лантаном и галлием (табл. 1). Экспериментальные данные свидетельствуют, что концентрация насыщения лантана несколько больше, чем галлия. Это различие становится понятным, если учесть, что лантана в лангасите в 1,2 раза больше, чем галлия.

Эффективные коэффициенты диффузии элементов в расплаве можно рассчитать по уравнению Левича [20], зная величину кинематической вязкости:

$$\upsilon = 0,62 \cdot D^{\frac{2}{3}} \cdot \nu^{-\frac{1}{6}} \cdot (C_{н} - C_{о}) \cdot \sqrt{\omega} \tag{3}$$

где D – коэффициент диффузии, см²/с;

ν – коэффициент кинематической вязкости, см²/с;

$C_{Н}$ – массовая доля переносимого вещества у поверхности твердого тела в тонком слое (концентрация насыщения), %;

C_0 – массовая доля переносимого вещества на границе тонкого слоя и объема раствора, где концентрация переносимого вещества во всех точках объема жидкости оказывается одинаковой, %;

ω – угловая скорость вращения образца, $с^{-1}$.

Определение коэффициента кинематической вязкости экспериментальным путем представляет собой отдельную сложную задачу. Поэтому в настоящей работе значение вязкости определяли расчетным способом по известным величинам вязкости Bi_2O_3 и B_2O_3 в предположении линейного изменения вязкости при незначительном изменении содержания оксида бора в смеси, в которой превалирует содержание оксида висмута [9].

Эффективные коэффициенты диффузии лантана и галлия имеют порядок 10^{-6} см²/с (табл. 1, рис. 9, 10) и находятся в соответствии с величинами коэффициентов диффузии железа в расплавленной буре, кальция и хрома в шлаках [8, 10].

Зависимость эффективных коэффициентов диффузии от температуры описывается экспоненциальным уравнением [5]:

$$D = D_0 \cdot e^{\frac{E_{\upsilon}}{R \cdot T}}, \tag{4}$$

где D_0 – диффузия компонента при начальной температуре растворения, см²/с;

$\Delta E_д$ – энергия активации диффузионного процесса, Дж/моль;

R – универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж/моль·К;

T – температура, К.

По углу наклона прямых, построенных в полулогарифмических координатах (-lnD)–(1/T) рассчитали значения энергии активации процесса диффузии: $\Delta E_д$(La) = 59 кДж/моль и $\Delta E_д$(Ga) = 47 кДж/моль при относительной погрешности определения 0,1. Полученные экспериментальные данные и выполненные по ним расчеты хорошо согласуются с экспериментальными данными по диффузии в боратных расплавах [10]. Из данных видно, что энергия активации диффузии лантана в расплаве стеклообразующей смеси выше, чем галлия. Этот факт можно объяснить, если принять во внимание значения радиусов соответствующих ионов $r(La^{3+})$ = 1,032 Å [11] или 1,061 Å [12], $r(Ga^{3+})$ = 0,62 Å

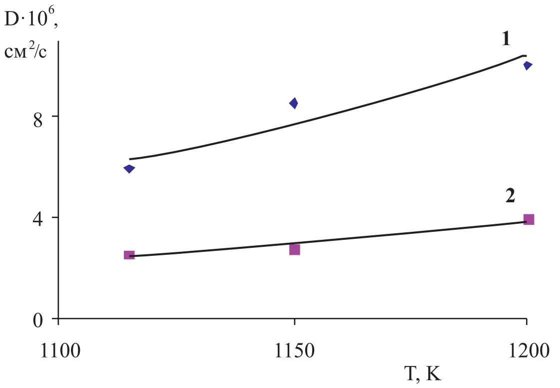

Рис. 9. Зависимость эффективных коэффициентов диффузии лантана (1) и галлия (2) в расплаве смеси Bi_2O_3–B_2O_3 от температуры

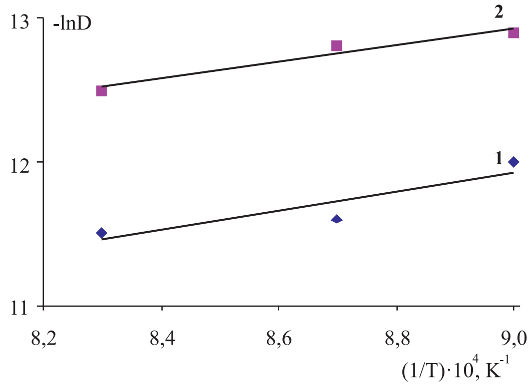

Рис. 10. Зависимость эффективных коэффициентов диффузии лантана (1) и галлия (2) от температуры в координатах (-lnD) – 1/T

[13, 14]: чем больше радиус иона, тем больше требуется энергии для переноса кластера на его основе в расплаве при прочих равных условиях.

При выборе оптимальных условий проведения синтеза стекловидных образцов с введенным в его состав лангаситом необходимо установить время полного растворения заданного количества лангасита в стеклообразующей смеси при температуре, не превышающей 1273 К. Кроме этого, необходимо понять, скорость растворения какого из элементов, входящих в состав лангасита (лантана и галлия), корректно использовать в качестве расчетной величины для оценки скорости растворения соединения. Для этого графическим путем нашли скорость растворения лантана и галлия в отсутствие перемешивания – «нулевую» скорость. «Нулевая» скорость растворения – это отрезок на оси ординат зависимости скорости растворения элемента (V) от скорости вращения образца ($\omega^{-1/2}$) (рис. 7, 8, табл. 2). По этим величинам рассчитали «нулевую» скорость растворения лангасита, которая неодинакова при использовании в качестве опорного элемента лантана или галлия. Меньшие значения скорости растворения лангасита, полученные при расчете по галлию, могут быть обусловлены особенностями кристаллического строения лангасита, в которой галлий образует тетраэдрический каркас, а лантан заполняет октаэдрические пустоты. Поэтому для расчета времени полного растворения лангасита использовали «нулевую» скорость растворения галлия [15].

Растворение материала происходит путем взаимодействия порошка с расплавом. Полагая, что средний размер частицы порошкообразной смеси составляет 30 мкм и растворимые частицы лангасита сферические, рассчитали объем одной такой частицы:

$$V = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 = 14{,}13 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3 \qquad (5)$$

При достигаемом содержании лангасита в стекле 12 % масс., общей массе расплава 40 г, плотности лангасита 5,75 г/см³ [16] рассчитали количество частиц лангасита, растворяющихся в стеклообразующей смеси:

$$n = \frac{m_{\text{обр}} \cdot \omega_{LGS}}{V \cdot \rho(LGS)} = \frac{m(LGS)}{V \cdot \rho(LGS)} =$$

$$= \frac{40 \cdot 0{,}12}{14{,}13 \cdot 10^{-9} \cdot 5{,}75} = 59 \cdot 10^6 \text{ частиц} \qquad (6)$$

Площадь поверхности, на которой происходит гетерогенное взаимодействие, от момента начала процесса до его завершения меняется от $S = n \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2$ до «0» и в первом приближении полагая, что скорость растворения V_0 постоянна, величину эффективной площади приняли равной:

$$S_{\text{эфф.}} = \frac{S}{2} = \frac{n \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2}{2} = \frac{1667{,}3}{2} = 833{,}7 \text{ см}^2 \qquad (7)$$

Таблица 2

«Нулевая» скорость растворения лантана и галлия в расплаве смеси 70 % масс. Bi_2O_3 – 30 % масс. B_2O_3 при различных температурах

Температура (T), К	«Нулевая» скорость растворения ($V_0 \cdot 10^4$), г/см²·с	
	лантан	галлий
1115	0,05	0,05
1150	0,10	0,10
1200	0,26	0,25

Значение «нулевой» скорости растворения V_0 лангасита получили перерасчетом из «нулевой» скорости растворения галлия при выбранной температуре 1200 К (табл. 2) с учетом содержания галлия в лангасите, равного 34,3 % масс., а именно: V_0 (LGS) = $7 \cdot 10^{-5}$ г/см^2·с.

Время растворения оценили по уравнению:

$$\tau = \frac{m(LGS)}{\upsilon_o \cdot S_{\text{эфф.}}} = \frac{4,8}{7 \cdot 10^{-5} \cdot 833,7} = 82 \text{ мин} \qquad (8)$$

Таким образом, кинетические исследования растворения лангасита в стеклообразующей смеси состава 70 % масс. Bi_2O_3 – 30 % масс. B_2O_3 и выполненные по ним расчеты показали, что при T = 1200 К для полного растворения лангасита в смеси 70 % масс. Bi_2O_3 – 30 % масс. B_2O_3 и достижения 12 % масс. достаточно 80 мин, а при повышении температуры до 1273 К уже 60-минутная выдержка обеспечивает получение однородного гомогенного расплава [15].

При приготовлении стекловидных образцов для дальнейшего их использования в анализе навески компонентов флюса (оксид висмута, оксид бора) и анализируемого материала (лангасит) общей массой 15 г перетирали в агатовой ступке в течение 15 минут до полной гомогенизации смеси, переносили в алундовый тигель, помещали в печь, поднимали температуру в печи до 1273 К. Расплав выдерживали при указанной температуре в течение 1 часа, дважды перемешивая его за это время.

Формирование стекловидных излучателей и послезакалочный отжиг

Известно, что качественные излучатели на основе висмутатно-боратных флюсов могут быть получены путем самопроизвольного охлаждения расплава от температуры 800–900 К между предварительно нагретыми асбестовыми прокладками. Время охлаждения излучателей составляло от нескольких часов до суток [17].

Для формирования стекловидных излучателей гомогенизированный расплав разливали в предварительно нагретые до 373 К фарфоровые формы и платиновые тигли [18] и оставляли на воздухе до стеклования образца. Из шихты массой 15 г получали 3 стекловидных образца диаметром 10 мм. Температура формования должна соответствовать температуре стеклования флюса и зависит от материала формующей поверхности. При нагревании формующих поверхностей выше определенного для данного материала значения велика адгезия поверхности стекловидных образцов к материалу формы, а при низких температурах вследствие быстрого охлаждения ухудшается качество стекловидного образца. Для выбранного флюса состава 70 % масс. Bi_2O_3 – 30 % масс. B_2O_3 температура стеклования согласно [19] не должна превышать 740 К. Выбранная температура подогрева формы существенно ниже температуры стеклования, что обеспечило необходимую скорость охлаждения расплава.

Выбранная температура плавления 1273 К позволила ускорить процесс гомогенизации расплава. В связи с тем, что закалка расплава происходит с большой скоростью охлаждения из-за высокой разницы температур, ухудшаются условия стеклообразования и трудно получить стекла с низким уровнем напряжения. Для снятия внутренних напряжений и увеличения стабильности синтезированных образцов необходимо проведение после закалочного отжига. Известно, что снятие напряжений в стеклах, подвергнутых закалке, происходит при высокотемпературном отжиге. Выбор оптимальных условий проведения послезакалочного отжига заключался в выборе таких параметров, как температура и время отжига.

Готовили две серии образцов, одна из которых содержала только флюс состава 70 % масс. Bi_2O_3 – 30 % масс. B_2O_3, а во вторую серию вводили оксид, концентрация которого не превышала 12 % масс. (70 % масс. Bi_2O_3 – до 30 – x % масс. B_2O_3 – x % масс. MeO). Полученные образцы отжигали при температурах, лежащих ниже температуры стеклования стекол данного состава в течение широкого интервала времени: от 0 до 65 часов. У отожженных стекловидных образцов проверяли прочностные характеристики, в качестве которой использовали величину микротвердости. Микротвердость стекловидных образцов определяли методом восстановленного отпечатка четырехгранной пирамидой с квадратным основанием (по Виккерсу) на ПМТ-3 при постоянной величине нагрузки 200 г. Полученные данные в виде зависимостей микротвердости от времени и температуры отжига представлены на рис. 11. При низкой температуре отжига микротвердость стекловидных

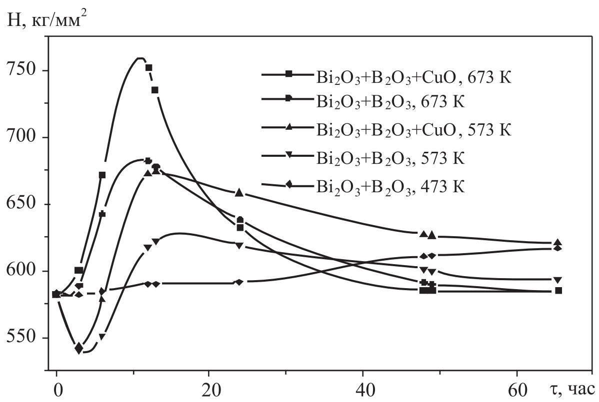

Рис. 11. Зависимость микротвердости стекловидных образцов от времени и температуры отжига (C(CuO) = 0,20 % масс.)

образцов не зависит от времени отжига и состава стекла. С повышением температуры отжига (573 и 673 K) на кривых зависимости микротвердости от времени наблюдается резкое увеличение микротвердости за временя отжига 12 часов, причем эта величина выше при наличие в стекле третьего оксида. Аналогичные зависимости получали при введении во флюс оксидов кремния, германия, титана, лантана. На основании полученных результатов установили оптимальные условия отжига: T = 673 K, τ = 12 ч. Благодаря этой операции микротвердость стекловидных образцов повысилась с 582 до 752 кг/мм^2, что позволило их многократно использовать в инструментальных методах анализа в широком температурном интервале (77–300 K).

Полученные стекловидные образцы не нуждаются в последующей механической обработке для определения состава сложных оксидов в случае использования рентгенофлуоресцентного и люминесцентного методов анализа.

Таким образом, разработанный способ синтеза стекловидных образцов, представленный на рис. 12, обеспечивает возможность создания стандартных образцов состава для определения элементов в составе различных оксидных соединений и систем для метрологического обеспечения методик измерений на основе рентгенофлуоресцентного и люминесцентного методов анализа.

Рис. 12. Схема приготовления стекловидных висмутатно-боратных образцов

Выводы

Предложен состав стеклообразующего флюса (70 % масс. Bi_2O_3 – до 30 % масс. B_2O_3), который обеспечивает снижение температуры плавления исследуемой смеси с введенным анализируемым оксидным материалом, уменьшение ее вязкости в расплавленном состоянии, позволяя проводить определение содержания большого числа компонентов различных соединений и систем в широком концентрационном интервале компонентов-примесей за счет высокой химической активности Bi_2O_3 несколькими инструментальными методами (рентгенофлуоресцентный, люминесцентный и спектрофотометрический).

Состав стеклообразующей смеси, содержащий 70 % масс. Bi_2O_3 – до 30 % масс. B_2O_3 – X % масс. MeO (где MeO – анализируемый оксид), обеспечивает возможность получения стекловидных образцов путем смешения оксидов, их плавления и выдержки при температуре от 1273 до 1373 K с последующей закалкой расплава в формы и проведения послезакалочного отжига при температуре 673 K.

На примере лангасита показана возможность использования синтезированных стекловидных образцов по выше представленной схеме для рентгенофлуоресцентного определения массовой доли лантана и галлия в его составе, что позволило разработать методику для исследования кинетики растворения сложных оксидов в используемой стеклообразующей матрице.

С использованием метода равнодоступной поверхности вращающегося диска при анализе растворения лангасита в смеси оксидов висмута и бора установлено, что процесс растворения исследуемого материала в стеклообразующей матрице протекает в диффузионном режиме. Скорость растворения в использованном температурном интервале для лантана и галлия имеют порядок величины 10^{-4} г/см$^2\cdot$с. Рассчитанные эффективные коэффициенты диффузии лантана и галлия при 1200 K составляют $1\cdot10^{-5}$ см^2/с и $4\cdot10^{-6}$ см^2/с соответственно, а время, необходимое для полного растворения лангасита, не превышает 60 минут при 1273 K.

Исследование процесса послезакалочного отжига стекловидных образцов с целью релаксации внутренних напряжений в закаленных стеклах позволил установить оптимальные условия процесса: температура – 673 K, время отжига – 12 часов.

При использовании синтезированных стекловидных образцов по назначению в течение 5 лет изменение их рабочих характеристик не установлено.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Шелби Дж.* Структура, свойства и технология стекла / пер. с англ. Е.Ф. Медведева. М.: Мир, 2006. 288 с.
2. *Шаевич А.Б.* Методы оценки точности спектрального анализа. М.: Металлургиздат, 1964. 226 с.
3. *Афонин В.П., Гуничева Т.И.* Рентгенофлуоресцентный анализ горных пород и минералов. М.: Наука, 1977. 432 с.
4. *Лосев Н.Ф., Смагунова А.Н.* Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. М.: Химия, 1982. 208 с.
5. *Кутвицкий В.А.* Синтез, исследование и использование стекловидных излучателей висмутсодержащих материалов: автореф. дис. … д-ра хим. наук. Москва: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1997. 432 с.
6. Диаграммы состояния силикатных систем / Н.А. Торопов [и др.]. Л.: Наука, 1969. 300 с.
7. Диаграммы состояния силикатных систем. Тройные системы / Н.А. Торопов [и др.]. Л.: Наука, 1972. 448 с.
8. *Плесков Ю.В., Флановский В.Ю.* Вращающийся дисковый электрод. М.: Наука, 1972. 344 с.
9. *Жереб В.П.* Метастабильные состояния в оксидных висмутсодержащих системах. М.: МАКС Пресс, 2003. 162 с.
10. *Леонов В.В., Исаева Т.Н.* Кинетика растворения феррита в расплаве буры // Технология материалов электронной техники: сб. статей. Вып. 2. Красноярск: Красноярское книжн. из-во, 1972. С. 117–120.
11. *Гривуд Н., Эрншо А.* Химия элементов: уч. В 2-х т. Т. 2 / пер. с англ. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2008. 672 с.
12. *Коровин С.С., Дробот Д.В., Федоров П.И.* Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология: уч. для вузов. В 3-х кн. Кн. 2. М.: МИСИС, 1999. 461 с.
13. *Гривуд Н., Эрншо А.* Химия элементов: уч. В 2-х т. Т. 1 / пер. с англ. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2008. 608 с.
14. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология: уч. для вузов. В 3-х кн. Кн. 1. / С.С. Коровин [и др.]. М.: МИСИС, 1996. 376 с
15. *Маруф М.Р.* Стекловидные излучатели на основе оксида висмута (III) для рентгенофлуоресцентного анализа лангасита: автореф. дис. … канд. техн. наук. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1990. 161 с.
16. *Андреев И.А., Дубовик М.Ф.* Новый пьезоэлектрик лангасит $La_3Ga_5SiO_{14}$ материал с нулевым температурным коэффициентом частоты упругих колебаний // Письма в ЖБФ. 1984. Т. 10. № 8. С. 487.
17. *Den T., Yamazaki A., Akimitsu J.* The Superconductivity in the Bi-Sr-Ln-Cu-0 System (Ln = Pr, Nd and La) // Jpn. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. Pt. 2. № 9. Pp. L1620 – L1622.
18. Рентгенофлуоресцентный анализ оксидных соединений со структурой лангасита / В.А. Кутвицкий [и др.] // Стекло и керамика. 1992. № 4. С. 29–31.
19. *Бабицкий Н.А.* Синтез и исследование свойств боратов, фосфатов и борофосфатов висмута (III): автореф. дис. … канд. хим. наук. Красноярск: СибГТУ, 2014. 144 с.
20. *Левич В.Г.* Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматиздат, 1959. 700 с.

The article is received: 01.07.2015
The article is completed: 23.01.2016

DOI 10.20915/2077-1177-2015-0-4-34-45
УДК 006.9:54.055:546.87:546.273-31

DEVELOPMENT OF THE METHOD OF SYNTHESIS FOR POLYFUNCTIONAL VITREOUS SAMPLES ON THE BASIS OF GLASSY FLUX IN Bi_2O_3–B_2O_3 SYSTEM

V.A. Kutvitskij, V.V. Borisova, E.V. Mironova, M. Maruf*

Federal state educational institution of higher professional education
Moscow state University of fine chemical technologies n.a. M.V. Lomonosov,
Russian Federation, 119571, Moscow, prospekt Vernadskogo, 86, tel.: 8 (495) 936-82-91

* Tishreen University
Latakia, Syria
E-mail: Mohammad0053@mail.ru

The article presents the method of approach to synthesis of polyfunctional vitreous reference materials on the basis of Bi_2O_3–B_2O_3. The development of glassy samples consists in mixture of initial oxide components, their dissolution in *the glassy matrix at a temperature of 1273–1373 K, exposition of fusion at this temperature during an hour in smelting furnace, hardening on air in the prepared mould (T = 373 K) with following annealing. The kinetics dissolution of analyzed substances was researched and was considered as example the langasit dissolution. The calculated kinetics characteristics allowed to find the time of dissolution. Need of carrying out posthardening annealing of glassy samples for increase of their strength characteristics is shown.*

Key words: polyfunctional vitreous sample, composition of flux, method of synthesis, kinetics dissolution.

When quoting reference: Kutvitskij V.A., Borisova V.V., Mironova E.V., Maruf M. Razrabotka sposoba sinteza mnogofunktsionalnykh steklovidnykh obraztsov na osnove stekloobrazujushchikh fliusov sistemy Bi_2O_3–B_2O_3. [Razrabotka sposoba sinteza mnogofunktsionalnykh steklovidnykh obraztsov na osnove stekloobrazujushchikh fliusov sistemy Bi_2O_3–B_2O_3] *Stand. obraz. – Reference materials*, 2015, No. 4, pp. 34–45 (In Russian).

REFERENCES:

1. Shelby J.E. *Introduction to Glass Science and Technology* [russ. ed. Medvedev E.F. *Struktura, svoistva i tekhnologiia stekla]* Moscow, Mir Publ., 2006, 288 p. (In Russian).
2. Shaevich A.B. *Metody otsenki tochnosti spektral'nogo analiza* [Methods of accuracy estimation of spectral analysis]. Moscow, Metallurgizdat Publ., 1964, 226 p. (In Russian).
3. Afonin V.P., Gunicheva T.I. *Rentgenofluorestsentnyj analiz gornykh porod i mineralov* [X-ray fluorescence analysis of mine rocks and minerals]. Moscow, Nauka Publ., 1977, 432 p. (In Russian).
4. Losev N.F., Smagunova A.N. *Osnovy rentgenospektral'nogo fluorestsentnogo analiza* [Basis of X-ray fluorescence analysis]. Moscow, Khimiia Publ., 1982, 208 p. (In Russian).
5. Kutvitskij V.A. *Sintez, issledovanie i ispol'zovanie steklovidnykh izluchatelej vismutsoderzhashchikh materialov*. Avtoref. diss. d-ra khim. nauk [Synthesis, investigation and use of glassy oscillators of bismuthiferous materials. Dr. chem.sci.diss.]. Moscow, MITCkT a.n. M.V. Lomonosov Publ., 1997, 432 p. (In Russian).
6. Toropov N.A. et al. *Diagrammy sostoianiia silikatnykh sistem* [Equilibrium diagrams of silicate systems]. Leningrad, Nauka Publ., 1969, 300 p.
7. Toropov N.A. et al. Diagrammy sostoianiia silikatnykh sistem. Troinye sistemy [Equilibrium diagrams of silicate systems. Triplex system]. Leningrad, Nauka Publ., 1972, 448 p. (In Russian).
8. Pleskov Iu.V., Flanovskii V.Iu. *Vrashchaiushchijsia diskovyj elektrod* [Rotating disk electrode]. Moscow, Nauka Publ., 1972, 344 p. (In Russian).
9. Zhereb V.P. *Metastabil'nye sostoianiia v oksidnykh vismutsoderzhashchikh sistemakh* [Metastable conditions in oxide bismuthiferous systems]. Moscow, MAKS Press Publ., 1972, 344 p. (In Russian).
10. Leonov V.V., Isaeva T.N. Kinetika rastvoreniia ferrita v rasplave bury [Dissolution kinetics of ferrites in borer fusion] in: *Technology of materials of electric technics: Collected works.* [Tekhnologiia materialov elektronnoi tekhniki: Sbornik statei]. Krasnoiarsk, Krasnoiarskoe knizhnoe izdatel'stvo, 1972, vol. 2, pp. 117–120 (In Russian).
11. Grivud N., Ernsho A. Chemistry of the elements [Russ. ed.: *Khimiia elementov*]. Moscow, Binom. Laboratoriia znanii Publ., vol. 2, 2008, 672 p. (In Russian).
12. Korovin S.S., Drobot D.V., Fedorov P.I. *Redkie i rasseiannye elementy. Khimiia i tekhnologiia* [Rare and trace elements. Chemistry and technology]. Moscow, MISIS Publ., vol. 2, 1999, 461 p. (In Russian).
13. Grivud N., Ernsho A. Chemistry of the elements [Russ. ed.: *Khimiia elementov*]. Moscow, Binom. Laboratoriia znanii Publ., Vol. 1, 2008, 608 p. (In Russian).
14. Korovin S.S., Drobot D.V., Fedorov P.I. *Redkie i rasseiannye elementy. Khimiia i tekhnologiia* [Rare and trace elements. Chemistry and technology]. Moscow, MISIS Publ., vol. 1, 1996, 376 p. (In Russian).
15. Maruf M.R. *Steklovidnye izluchateli na osnove oksida vismuta (III) dlia rentgenofluorestsentnogo analiza langasita. Avtoref. dis. kand. tekhn. nauk* [Glassy oscillators basis of bismuth oxide (III) for X-ray fluorescence analysis of langasite. D.Sc. in engineering]. Moscow, 1990, 161 p. (In Russian).
16. Andreev I.A., Dubovik M.F. Novyj p'ezoelektrik langasit $La_3Ga_5SiO_{14}$ material s nulevym temperaturnym koeffitsientom chastoty uprugikh kolebanij [New piezoelectric langasite material with zero temperature frequency factor of elastic vibration]. *Letters in ZhBF*, 1984, vol. 10, No. 8, p. 487 (In Russian).
17. Den T., Yamazaki A., Akimitsu J. The Superconductivity in the Bi-Sr-Ln-Cu-0 System (Ln=Pr, Nd and La). *Jpn. J. Appl. Phys.,* 1988. vol. 27, pt. 2, No. 9, pp. L1620–L1622.
18. Kutvitskij V.A., Chernyshova L.M., Bobkova M. V., Maruf M. *Rentgenofluorestsentnyj analiz oksidnykh soedinenij so strukturoj langasita* [X-ray fluorescent analysis of oxide compounds with the langasite structure]. *Glass and ceramics***,** 1992, № 4, pp. 29–31 (In Russian).
19. Babitskij N.A. *Sintez i issledovanie svoistv boratov, fosfatov i borofosfatov vismuta (III). Avtoref. dis. kand. khim. nauk* [Synthesis and investigation of properties of borates, phosphates and borophosphate of bismuthum (III). Dr. Chem.sci.diss.]. Krasnoiarsk, SibGTU Publ., 2014, 144 p. (In Russian).
20. Levich V.G. Fiziko-khimicheskaia gidrodinamika [Physical and chemical hydrodynamics]. Moscow, Fizmatizdat Publ., 1959, 700 p. (In Russian).