

1. Морозова Н.К., Кузнецов В.А. Сульфид цинка. Получение и оптические свойства. -М.: Наука, 1987.
2. Окатов М.А., Антонов Э.А., Байгожин А. и др. Справочник технолога-оптика, 2-е изд., перераб. и доп. / Под ред. М.А. Окатова. -СПб.: Политехника, 2004.
3. Handbook of Infrared Optical Materials / Ed. P. Klocek. -New-York; Basel; Hong Kong: Marcel Dekker Inc., 1991.
4. Абельситов Г.А., Голубев В.С., Гонтарь В.Г. и др. Технологические лазеры. Справочник / Под общ. ред. Г.А. Абельситова. -М.: Машиностроение, 1991. -Т. 2.
5. Пат. 42231 Україна (51), МПК (2009) G02B 5/28. -Опубл. 25.06.2009; Бюл. № 12.
6. Зінченко В.Ф., Соболь В.П., Кочерба Г.І., Тімухін Є.В. // Фізикохім. тв. тіла. -2007. -8, № 3. -С. 441—450.
7. Zinchenko V.F., Chivireva N.O., Kocherba G.I. et al. // Chemistry of Metals and Alloys. -2010. -3, № 3-4. -P. 75—82.
8. Козицкий С.В., Писарский В.П., Полищук Д.Д. и др. Неорган. материалы. -1980. -26, № 12. -С. 2472—2475.
9. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П. Свойства неорганических соединений. Справочник. -Л.: Химия, 1983.

Физико-химический институт им. А.В. Богатского
НАН Украины, Одесса

Поступила 18.03.2011

УДК 544.012-016;544.032.4+532.133

В.В. Моренко

ВЯЗКОСТЬ РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ БАРИЯ И БОРА

Определены величины вязкости стеклообразующего расплава $\text{V}_2\text{O}_3\text{—BaO—BaF}_2$ в интервале температур 1320—1420 К. После быстрой закалки растворителя выполнен рентгенофазовый анализ продуктов кристаллизации. Полученные результаты сопоставлены с подобными характеристиками других оксидных систем.

ВВЕДЕНИЕ. Преимущественно для получения пленочных и объемных монокристаллов ферритов раствор-расплавным методом используются оксидные растворители. В работах [1—3] нами было показано, что из растворов-расплавов на основе растворителей $\text{PbO—V}_2\text{O}_3\text{—BaO—BaF}_2$ и $\text{V}_2\text{O}_3\text{—BaO—BaF}_2$ можно получать объемные монокристаллы гексаферрита бария ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$). Для выполнения ростовых экспериментов применялись невысокие скорости охлаждения ($\sim 2.5 \cdot 10^{-3}$ град/с), соответственно, и размеры полученных частиц были достаточно велики — чешуйчатые кристаллы толщиной 10 мкм и 3 мм в плоскости. Известно, что наноразмерные порошки гексаферрита бария используются в современных наукоемких технологиях — медицина [4], строительство [5] и создание носителей со сверхвысокой плотностью информации [6]. Дисперсность выращиваемых частиц феррита большей частью зависит от скорости закалки системы, вязкости расплавленного растворителя и его склонности к стеклованию [6]. Целью данной работы было изучение зависимости вязкости расплавов растворителя $\text{V}_2\text{O}_3\text{—BaO—}$

BaF_2 от температуры и качественный анализ продуктов быстрой закалки расплава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Для проведения экспериментов было использовано оборудование, описанное в работах [1—3]. Вязкость высокотемпературного расплава определяли вибрационным методом с использованием платиновой пластинки [7], плотность расплава — по методике, описанной в работе [8]. Быструю закалку расплава производили, сливая жидкий расплав в охлаждаемые водой емкости. Оптические наблюдения выполняли на оптических микроскопах МБС-2. Для получения микрофотографий использовали фотоаппарат Panasonic DMC-FS5. Рентгенофазовый анализ продуктов кристаллизации осуществляли на установке ДРОН-3. Для приготовления многокомпонентных расплавов и проведения дополнительных операций были использованы реактивы марок ч.д.а. и ос.ч. Перед использованием реактивы просушивали в муфельной печи.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В работе были сопоставлены характеристики следующих оксидных систем: $\text{PbO—V}_2\text{O}_3\text{—BaO—BaF}_2$ [2] (1), $0.40\text{V}_2\text{O}_3$

—0.45BaO—0.15BaF₂ (2), BaO—B₂O₃ и BaO—0.6B₂O₃ [6] (3). Благодаря содержанию ангидрида борной кислоты (B₂O₃) в их составе, эти растворители можно отнести к стеклообразующим системам. Даже при относительно невысоком содержании B₂O₃ в составе четырехкомпонентного растворителя (в два и более раз меньше, чем в составах 2 и 3) он также является стеклообразующим. При быстрой закалке составов 1 и 2 формируются весьма схожие кристаллизованные массы (рис. 1, 1,2), отличить их можно по цвету: желтый и белый соответственно. А в результате быстрой кристаллизации растворов-расплавов оксида железа (III) образуются визуально не отличимые темно-коричневые стекла (рис. 1, 3,4).

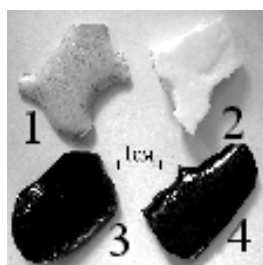


Рис. 1. Микрофотографии стеклообразующих растворов и растворов-расплавов на их основе: 1 – PbO—B₂O₃—BaO—BaF₂; 2 – B₂O₃—BaO—BaF₂; 3 – Fe₂O₃—(PbO—B₂O₃—Ba—BaF₂); 4 – Fe₂O₃—(B₂O₃—BaO—BaF₂).

Близкий стехиометрический состав исследуемых систем, в основном, и определяет результаты качественного анализа продуктов быстрой закалки этих расплавов. Для идентификации продуктов кристаллизации составов 1 и 2 был использован рентгенофазовый анализ. Полученные дифрактограммы кристаллизованных растворителей и справочные штрихрентгенограммы соединений [9, 10], которые могут образовываться в результате закалки, представлены на рис. 2. Согласно полученным данным, фазовый состав кристаллизованных растворителей 1 и 2 представлен в основном боратом и фторидом бария (BaB₂O₄ и BaF₂ соответственно). В составе 1 эти соединения являются более тугоплавкими (1368 и 1626 К соответственно) по сравнению со свинцовой компонентой, по этой причине при быстром охлаждении системы кристаллизуются первыми. Согласно литературным данным [6], при быстрой закалке растворителей состава 3 также образуется борат бария — BaOB₂O₃.

В температурном интервале 1180—1500 К зависимости вязкости от температуры представляют собой прямые линии с высокими коэффициентами корреляции: 0.992, 0.987, 0.986 и 0.968 соот-

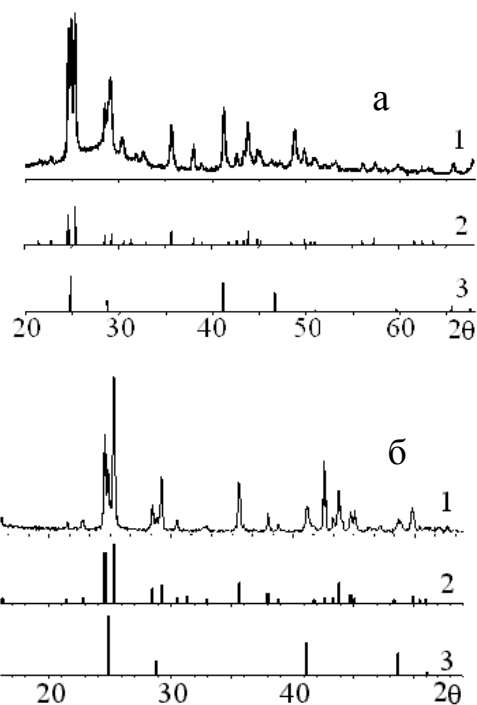


Рис. 2. Дифрактограммы кристаллизованных растворителей PbO—B₂O₃—BaO—BaF₂ (1) (а) и B₂O₃—BaO—BaF₂ (1) (б) и штрихрентгенограммы соединений BaB₂O₄ (2) и BaF₂ (3) по картотеке JCPDS [9, 10].

ветственно нумерации зависимостей на рис. 3. Среди исследованных систем самые высокие значения динамической вязкости имеет состав BaO—B₂O₃. В интервале температур 1340—1400 К величины вязкости составов 2 и BaO—0.6B₂O₃ достаточно близки по величине (зависимости 2 и 3, рис. 3), вероятно, причиной этому является пример-

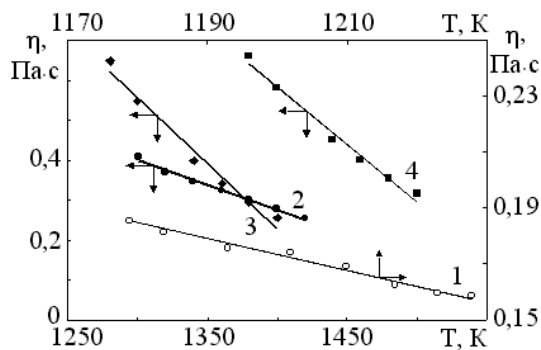


Рис. 3. Зависимости вязкости расплавов растворителей от температуры: 1 – PbO—B₂O₃—BaO—BaF₂; 2 – B₂O₃—BaO—BaF₂; 3 – BaO—0.6B₂O₃ [6]; 4 – BaO—B₂O₃ [6].

но одинаковое содержание ангидрида бора в этих системах.

По температурным зависимостям динамической вязкости от температуры в координатах Арениуса ($\eta = \eta_0 \exp E_\eta / RT$) были рассчитаны энергии активации вязкого течения (E_η). Для составов растворителей $\text{PbO—B}_2\text{O}_3\text{—BaO—BaF}_2$, $0.40\text{B}_2\text{O}_3\text{—}0.45\text{BaO—}0.15\text{BaF}_2$, $\text{BaO—}0.6\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{BaO—B}_2\text{O}_3$ E_η соответственно равна 40.8, 58.7, 115.8, 105.9 кДж/моль. Зависимости вязкости от температуры для двух последних составов взяты из работы [6].

Различные величины E_η в составах 1 и 2 можно объяснить сравнением температурных зависимостей вязкости для чистых оксидов свинца (PbO) и бора. В интервале температур 1173—1473 К величина температурного градиента вязкости для B_2O_3 на два порядка выше, чем для PbO [8]. В состав растворителя 1 входит PbO , в состав 2 PbO не входит, а содержание B_2O_3 в два раза меньше, чем в составе 2. Это и приводит к разнице в величинах E_η . Составы 3 являются бинарными бор-бариевыми системами и имеют достаточно высокие E_η . Однако сопоставление величин E_η для составов 2 и 3 нельзя объяснить различным (составы 3) или примерно одинаковым (составы 2 и $\text{BaO—}0.6\text{B}_2\text{O}_3$) содержанием B_2O_3 . Вероятно, бинарные бор-бариевые системы склонны к ассоциированию в расплаве в виде разных по составу боратов (BaB_xO_y), вязкость которых не только высока, но и имеет высокие температурные градиенты [8].

Таким образом, результаты выполненного анализа показали, что растворы-расплавы на основе растворителя состава 2 можно опробовать для получения наноразмерных частиц гексаферрита бария методом быстрой закалки.

Донецкий национальный университет

Поступила 20.04.2011

УДК 544.526.5 + 549.514.6.352.26

Т.О. Халявка

ФОТОКАТАЛИТИЧНА ТА СОРБЦІЙНА АКТИВНІСТЬ ТИТАНЦИНКОВИХ І ТИТАНКАДМІЄВИХ КОМПОЗИТИВ

Синтезовано титанцинкові та титанкадмієві композитні матеріали. Досліджено їх структурні, сорбційні та фотокаталітичні властивості. Встановлено, що в усіх зразках наявна фотокаталітично активна фаза анатазу. Композитні матеріали виявили підвищену фотокаталітичну та сорбційну активність у порівнянні

© Т.О. Халявка, 2011

РЕЗЮМЕ. Визначено величини в'язкості склоутворюючого розплаву $\text{B}_2\text{O}_3\text{—BaO—BaF}_2$ в інтервалі температур 1320—1420 К. Після швидкого закаливання розчинника виконано рентгенофазовий аналіз продуктів кристалізації. Отримані результати порівняно з подібними характеристиками для інших оксидних систем.

SUMMARY. In the temperature range 1320—1420 K the values of viscosity of glass forming melt $\text{B}_2\text{O}_3\text{—BaO—BaF}_2$ are determined. After rapid quenching of solvent was performed X-ray analysis of the products of crystallization. The results are compared with similar characteristics for other oxide systems.

1. Моренко В.В., Лыгина Е.С., Марченко В.И. и др. // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 8. -С. 98—100.
2. Моренко В.В., Белый А.В., Игнатов А.В. // Там же. -2004. -70, № 12. -С. 80—83.
3. Моренко В.В. // Вісн. Донецького ун-ту. Сер. А: Природничі науки. -2009. -Вип. 1. -С. 278—281.
4. Halbedel B., Krieger U., Georgi Ch. et al. // The 15th Riga and 6th PAMIR Conf. on Fundamental and App. MHD Electromagnetic processing of materials. -2006. -P. 261—264.
5. Toyoda T., Kitagawa K., Yamawaki K. et al. // J. Ceram. Soc. Japan. -2004. RacRim5 Special Issue. -112, № 5. -P. 1455—1458.
6. Витинг Л.М., Хасанов В.В., Бурцева О.Г. и др. // Вестн. МГУ. Сер. 2. -2000. -41, № 1. -С. 37—38.
7. Соловьев А.Н., Каплун А.Б. Вибрационный метод измерения вязкости жидкостей. -Новосибирск: Наука, 1970.
8. Тимофеева В.А. Рост кристаллов из растворов-расплавов. -М.: Наука, 1978.
9. Reference database "Powder diffraction file compiled by the Joint committee on powder diffraction standards". -№ 24—86.
10. Reference database "Powder diffraction file compiled by the Joint committee on powder diffraction standards". -№ 4—452.