

*М.І.Ворожбіян, О.В.Кобзев та ін.] // Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технологічного університету, 2008. – № 9. – С. 20 – 22. 19. Crowley John N. OH Formation in the Photoexcitation of NO<sub>2</sub> beyond the Dissociation Threshold in the Presence of Water Vapor / John N. Crowley, Shaun A. Carl // J. Phys. Chem. – 1997. – № A101. – P. 4178 – 4184. 20. Кравченко І.В. Оценка времени жизни возбужденных частиц / [И.В. Кравченко, В.И. Дышловой, Н.А. Бережная и др.] // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. – 2010. – № 6 (148), Ч. 2. – С.51 – 56. 21. Байрамов В.М. Основы химической кинетики и катализа / В.М. Байрамов. – М.: Изд. центр «Академия», 2003. – 256 с. 22. Высоковольтные электротехнологии. учебное пособие по курсу «Электротехнологии» / [под ред. И.П. Верещагина]. – М.: Изд. МЭИ, 1999. – 204 с.*

*Надійшла до редколегії 21.10.11*

УДК 546.831:547.631.

**О.О. ХЛОПИЦЬКИЙ**, канд. техн. наук, асистент,  
**В.Г. ВЕРЕЩАК**, канд. техн. наук, доц.,  
**Н.П. МАКАРЧЕНКО**, канд. техн. наук, доц.,  
ДВНЗ “УДХТУ”, Дніпропетровськ

## **СИНТЕЗ СТАБІЛІЗОВАНОГО ДІОКСИДУ ЦИРКОНІЮ В ГІДРОТЕРМАЛЬНИХ УМОВАХ**

Вивчено вплив домішок ітрію (III) та адипінової кислоти на фазовий склад та ступінь вилучення діоксиду цирконію в процесі гідротермальної обробки водного розчину оксихлориду цирконію.

Изучено влияние примесей иттрия (III) и адипиновой кислоты на фазовый состав и степень извлечения диоксида циркония в процессе гидротермальной обработки водного раствора оксихлорида циркония.

Influence of impurity yttrium (III) and adipinic acids on phase structure and extraction degree zirconium oxide in the course of hydrothermal processing of a water solution zirconium oxychloride is studied.

**Вступ.** Продукти на основі стабілізованого діоксиду цирконію тетрагональної структури мають широке використання у виробництві кераміки, вогнетривів, каталізаторів і адсорбентів, твелів для атомних електростанцій та, як основна складова при виробництві паливних комірок. У зв'язку з цим, потреба в стабілізованому діоксиді цирконію збільшується. Перспективним методом отримання стабілізованого діоксиду цирконію є гідротермальний син-

тез. Цей метод дає можливість, активно впливати на утворення сполук цирконію з заданим фазовим і хімічним складом [1]. Серед багатьох видів гідротермального синтезу стабілізованого діоксиду цирконію найбільшої уваги заслуговує синтез з водних розчинів неорганічних солей цирконію.

**Метою роботи** є дослідження впливу домішок ітрію(III) та адипінової кислоти на ступінь вилучення діоксиду цирконію та концентрацію тетрагональної фази діоксиду цирконію в процесі гідротермальної обробки водного розчину оксихлориду цирконію.

**Методика експерименту.** У якості вихідних реагентів використовували: оксихлорид цирконію  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ , дистильовану воду, оксид ітрію та органічну кислоту. Процес проводили в автоклаві, при температурі  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , впродовж двох годин. Концентрацію діоксиду цирконію в розчині оксихлориду цирконію визначали комплексометричним методом [2]. Продукти гідротермальної обробки розчинів оксихлориду цирконію сушили при температурі  $150\text{ }^\circ\text{C}$  та піддавали термічній обробці при  $600\text{ }^\circ\text{C}$ .

Фазовий аналіз продуктів гідротермального синтезу визначали за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-2.0, використовуючи монохроматизоване мідне випромінювання з нікелевим фільтром.

Концентрацію моноклінної і тетрагональної фаз визначали з відносних інтенсивностей двох найбільш інтенсивних піків моноклінної фази ( $2\theta_1 = 28.30^\circ$  – площина (111),  $2\theta_2 = 31.55^\circ$  – площина  $(11\bar{1})$ ); випромінювання  $CuK\alpha$ ,  $\lambda = 1.5405\text{ \AA}$ ) і одного – тетрагональної фази ( $2\theta = 30.55^\circ$  – площина (111)) по формулі:

$$x_t, \text{ мас. \%} = \frac{I_t(111)}{I_m(111) + I_t(111) + I_m(11\bar{1})} \times 100, \quad (1)$$

де  $I_m$  і  $I_t$  – інтенсивність дифракційних максимумів від відповідних площин моноклінної і тетрагональної фази [4].

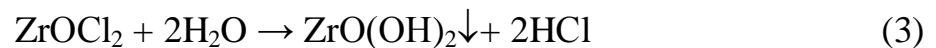
Ступінь вилучення цирконію ( $\alpha, \%$ ) з розчину в осад розраховували за формулою:

$$\alpha = \frac{C_{Zr}}{C_{теор}} \cdot 100, \quad (2)$$

де  $\alpha$  – ступінь вилучення цирконію з розчину, %;  $C_{Zr}$  – концентрація цирконію в розчині у певний час, г/л;  $C_{теор}$  – теоретична концентрація цирконію в розчині, г/л.

**Результати та їх обговорення.** Гідротермальний синтезу діоксиду цирконію з водних розчинів оксихлориду цирконію протікає у дві стадії. Першою стадією термогідролізу оксихлориду цирконію є утворення оксогідратованих сполук цирконію.

Цей процес можна представити узагальненим рівнянням (1):



Другою стадією є обезводнення цих сполук з утворенням аморфного або кристалічного діоксиду цирконію (2):



Було встановлено, що при гідротермальній обробці розчинів оксихлориду цирконію без домішок стабілізуючого елементу ітрію(III) продукти гідролізу представляють собою дрібнокристалічні порошки діоксиду цирконію моноклінної кристалічної структури (рис.1).

При введенні в розчин оксихлориду цирконію катіонів ітрію (III) продукти гідротермальної обробки розчинів складаються в основному з діоксиду цирконію тетрагональної модифікації з незначними домішками моноклінного діоксиду цирконію (рис. 2а).

При прожарюванні отриманих порошків їх фазовий склад практично не змінюється (рис. 2б), однак спостерігається зростання первинних кристалітів та їх упорядкування.

В роботі [2] було показано, що деякі органічні кислоти помітно впливають на процес формування кристалічної структури діоксиду цирконію при отриманні його з розчинів.

В даній роботі було вивчено вплив адипінової кислоти на фазовий та дисперсний склад продуктів гідротермального синтезу стабілізованого діоксиду цирконію.

Аналіз результатів рентгенофазового аналізу продуктів гідротермального синтезу (рис. 3) показав, що отримані порошки представляють собою напіваморфну (слабокристалізовану) структуру діоксиду цирконію.

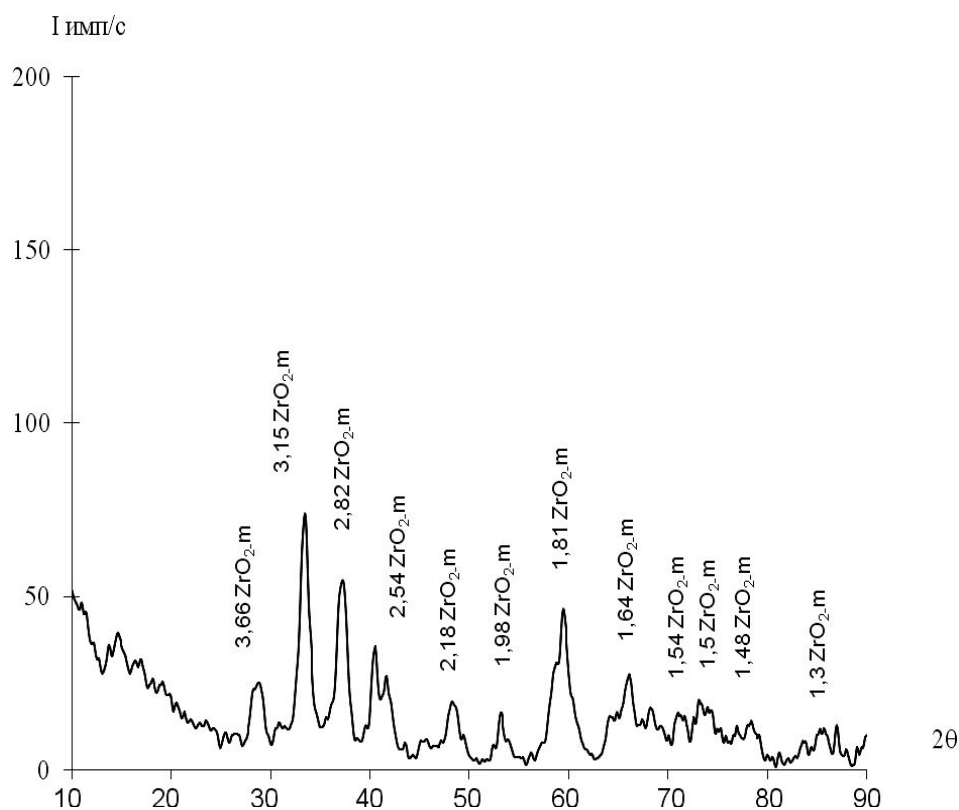


Рис. 1. Рентгенівська дифрактограма продуктів гідротермальної обробки водного розчину оксихлориду цирконію після прожарювання при температурі 600 °С

При прожарюванні отриманих порошків при 600 °С структура діоксиду цирконію представляє собою тетрагональну модифікацію з розміром первинних часток в інтервалі 17 – 39 нм.

З наведених у таблиці даних видно, що концентрація тетрагональної фази знаходиться в межах від 0 до 97,5 %; ступінь вилучення цирконію з розчину оксихлориду – від 95,5 до 99,8 %. Введення в систему адипінової кислоти призводить до збільшення концентрації тетрагональної фази (97,5 %) та ступеня вилучення діоксиду цирконію з розчину оксихлориду (99,8 %).

Таблиця

Фазовий склад і ступінь вилучення діоксиду цирконію при гідротермальній обробці розчинів оксихлориду цирконію

Вид зразка	Концентрація фази, %		Ступінь вилучення цирконію ( $\alpha$ , %)
	m-ZrO <sub>2</sub>	t-ZrO <sub>2</sub>	
ZrOCl <sub>2</sub>	100	–	95,5
ZrOCl <sub>2</sub> +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	95	96,3
ZrOCl <sub>2</sub> + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + адипінова кислота	2,5	97,5	99,8

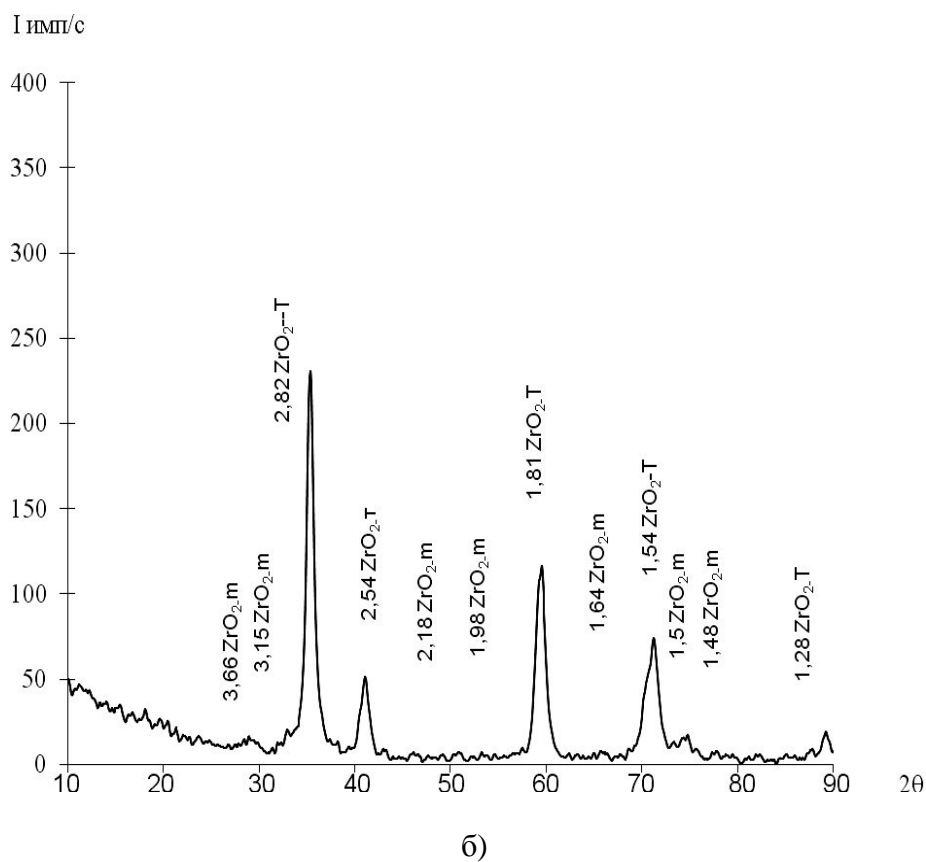
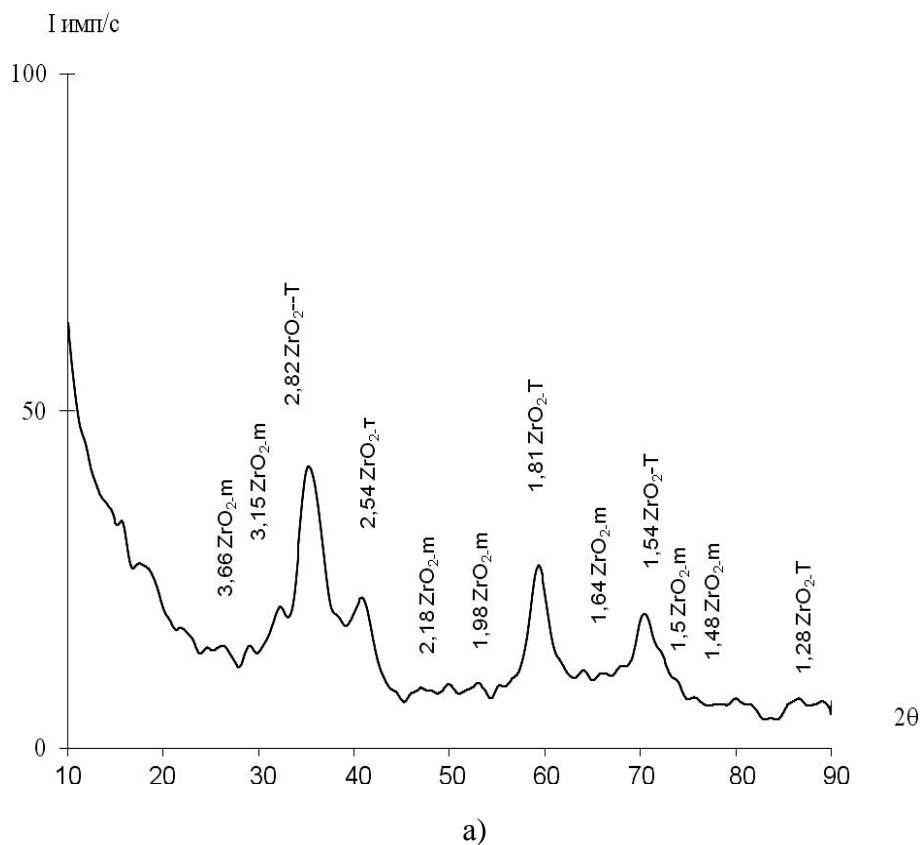


Рис. 2. Рентгенівська дифрактограма продуктів гідротермальної обробки водного розчину оксихлориду цирконію з добавками ітрію (Ш):  
а – висушені при 150 °С, б – прожарені при 600 °С.

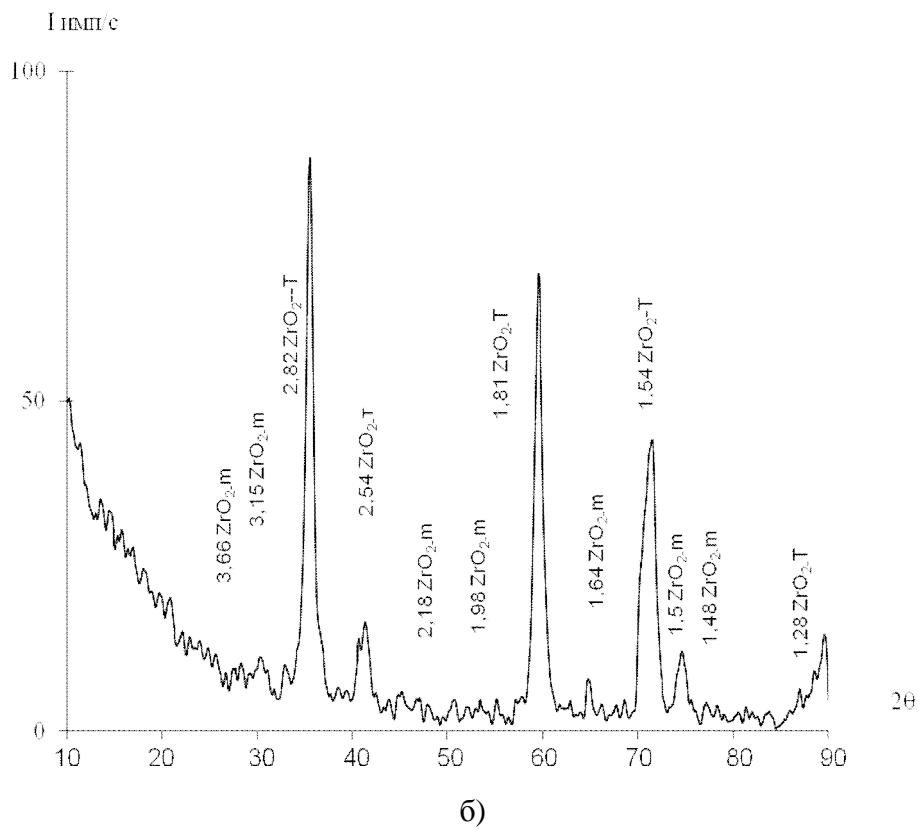
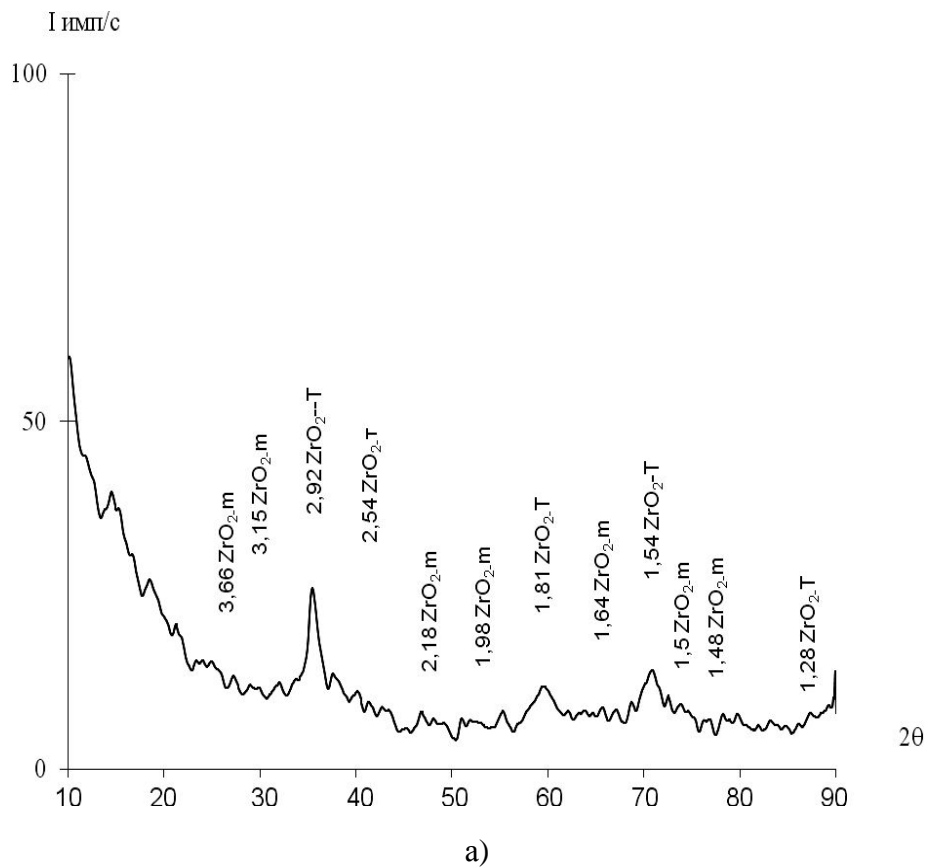


Рис. 3. Рентгенівська дифрактограма продуктів гідротермальної обробки водного розчину окисхлориду цирконію з добавками адипінової кислоти:  
 а – вихідний; б – після прожарювання при температурі 600 °С.

## **Висновки.**

Встановлено, що при гідротермальній обробці водних розчинів оксихлориду цирконію максимальна концентрація тетрагональної фази діоксиду цирконію та ступінь вилучення діоксиду цирконію, спостерігається для зразка з вмістом домішок ітрію (III) та адипінової кислоти, при температурі гідротермального синтезу 300 °С, впродовж двох годин і температурі прожарювання продуктів синтезу при 600 °С протягом години.

**Список літератури:** 1. Пул Ч. Нанотехнологии / Ч. Пул, Ф. Оуэнс; [пер. с англ.]. – М.: Техносфера, 2006. – 336 с. 2. Хлопицький О.О. Одержання цирконійвмісних сполук з циркону Малишевського родовища: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01 / О.О. Хлопицький. – Дніпропетровськ, 2010. – 135 с. 3. Коленько Ю.В. Синтез гидротермальным методом нанокристаллических порошков различных кристаллических модификаций ZrO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub> / Ю.В. Коленько, А.А. Бурухин, Б.Р. Чурагулов // Журнал неорганической химии. – 2002. – Т. 47, № 11. – С. 1755 – 1762. 4. Литвин Б.Н. Гидротермальный синтез неорганических соединений / Б.Н. Литвин, Б.Н. Пополитов. – М.: Наука, 1984. – 252 с.

*Надійшла до редколегії 18.10.11*

УДК 666.61; 666.3.015.4; 666.364

**О.Ю. ФЕДОРЕНКО**, канд. техн. наук, проф., НТУ«ХПИ»

## **СПЕКАНИЕ, ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И СВОЙСТВА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТОНКОКАМЕННОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНЫХ ПЛАВНЕЙ ГРУЗЛИВЕЦКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

В статті надані результати вивчення різних типів кварц-польовошпатової сировини Грузливецького родовища. На основі аналізу отриманих даних про морфологічні особливості, склад та технологічні властивості порід зроблені висновки щодо можливості їх комплексного використання в тонкокерамічному виробництві при виготовленні керамічних матеріалів з максимальним ступенем спікання. Створено принципи реалізації енергоефективних технологій господарчо-побутового, санітарно-технічного та хімічно стійкого фарфору.

В статье представлены результаты исследования разных типов кварц-полевошпатового сырья Грузливецкого месторождения. На основе анализа полученных данных о морфологических особенностях, составе и технологических свойствах этих пород сделаны выводы о возможности их комплексного использования в тонкокерамическом производстве при изготовлении керамических