



005006477

На правах рукописи

Васильев

Салпагарова Зульфия Исмаиловна

**ФТОРАЛЮМИНАТЫ КАЛЬЦИЯ И НАТРИЯ:
СИНТЕЗ, СОСТАВ, СВОЙСТВА**

02.00.01 – неорганическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

- 8 ДЕК 2011

Махачкала – 2011

Работа выполнена на кафедре неорганической и аналитической химии
ФГБОУ ВПО «Ставропольский государственный университет»

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор,
Голота Анатолий Федорович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор,
Гусейнов Ризван Меджидович
ДГПУ (Махачкала)

доктор химических наук, профессор,
Лупейко Тимофей Григорьевич
ЮФУ (Ростов-на-Дону)

Ведущая организация:

Дагестанский государственный университет (Махачкала)

Защита состоится «28» декабря 2011г. в 14⁰⁰ ч. на заседании диссертационного совета К 212.051.06 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук при ФГБОУ ВПО «Дагестанский государственный педагогический университет» по адресу: РД, Махачкала, ул. Ярагского 57, конференц-зал НИИ ОНХ.

Факс: 8(8722)68-26-53. E-mail: abdulla.gasanaliev@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГБОУ ВПО «Дагестанский государственный педагогический университет».

Автореферат разослан «18» ноября 2011г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Умарова Ю.А.

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Фторалюминаты различного состава представляют значительный интерес как сырье для производства алюминия, как оптические материалы для вакуумного напыления при изготовлении отражающих и просветляющих покрытий в различного рода фильтрах и зеркалах и материалы, используемые в качестве наполнителей при производстве абразивного инструмента.

В этом аспекте представляет интерес изучение химии образования фторалюминатов s- элементов и разработка на базе этих исследований методов получения материалов для вакуумного напыления. В соответствии с этим, также актуальным является поиск новых фторидных фаз, которые могли бы служить основой для получения новых материалов для оптической техники, так как влагостойкость фторалюминатов натрия не всегда удовлетворяет современному уровню требований оптической техники. В этом плане перспективными могут быть соединения, образующиеся при взаимодействии солей щелочноземельных металлов (и конкретно кальция) с криолитом при определенных условиях.

Исходя из этих соображений, процессы, протекающие в системе $\text{CaCl}_2\text{—Na}_3\text{AlF}_6\text{—H}_2\text{O}$, исследовались методами анализа донных фаз, образующихся при различных температурах и концентрациях реагентов.

Определение последовательности образования фаз при взаимодействии фторалюминатов натрия и CaO с контролируемой степенью гидратации также является актуальным, поскольку эти вещества широко используются в качестве наполнителей связующего шлифовальных кругов. Изучение процессов взаимодействия наполнителей различной химической природы расширяет возможности направленного изменения свойств абразивного инструмента. Таким образом, изучение химических процессов, протекающих в системах $\text{H}_3\text{AlF}_6\text{—NaOH—H}_2\text{O}$, $\text{MeCl}_2\text{—Na}_3\text{AlF}_6\text{—H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14} - \text{CaO} - \text{H}_2\text{O}$, является своевременным и актуальным.

Цель работы. Установление закономерностей синтеза, испарения и конденсации фторалюминатов натрия и кальция, определение их состава и свойств, а также последовательности образования фаз при взаимодействии фторалюминатов натрия с безводным, гидратированным и гидроксидированным оксидом кальция.

Для достижения этой цели были использованы физико-химический анализ систем, препаративные методы синтеза, оптиче-

ские методы, методы рентгеноструктурного, рентгенофазового, электрографического и термического анализа, рентгеновская и ИК-спектроскопия. При этом решались следующие **задачи исследования**:

- получение экспериментальных данных по линии: условия синтеза — состав — состояние — свойство — структура — условия испарения — свойства пленок;
- выявление закономерностей процессов синтеза фторалюминатов и их теоретическое обоснование с помощью комплекса соответствующих физико-химических методов;
- изучение механизма испарения и конденсации фторалюминатов натрия, когда имеет место градиент состава слоев по толщине;
- определение условий и механизма образования соединений типа $CaNaAlF_6$, изучение их физико-химических и оптических свойств;
- исследование взаимодействия фторалюминатов натрия с CaO и $CaO \cdot nH_2O$ и выявление состава образующихся фаз.

Решение поставленных задач позволило получить ряд теоретических и экспериментальных результатов, определяющих

научную новизну работы:

- впервые проведен анализ и разработана методология исследований физико-химических аспектов получения и рассмотрены пути создания новых материалов для оптических покрытий на примере практически важных модельных объектов двойных фторидных систем и фторалюминатов;
- экспериментально определены условия кристаллизации фторалюминатных фаз различного состава;
- установлены закономерности испарения и конденсации в вакууме фторалюминатов первой и второй групп;
- впервые на примере бинарных фторидных систем и фторалюминатных фаз экспериментальным путем проиллюстрирован переход от инконгруэнтного к конгруэнтному испарению и конденсации соединений. Предсказаны случаи, когда соединения конгруэнтно возгоняются лишь в определенном интервале температур и скоростей конденсации, возможность конгруэнтной сублимации материалов, плавящихся с разложением;
- впервые в системе $Na_3AlF_6—CaCl_2—H_2O$, изучено обменное взаимодействие, определены типы решеток и параметры элементарных ячеек вновь полученных соединений, расшифрована кристаллическая решетка фторалюмината $CaNaAlF_6$;

— изучено твердофазное взаимодействие в системах, содержащих фторалюминаты натрия, оксид и гидратированный оксид кальция, выявлены закономерности пирогидролитического и фазообразования в реакциях анионных обменов.

Практическая значимость работы заключается в создании научно-технической базы производства новых низкопреломляющих материалов для тонкослойной оптики. Полученные в работе научные и практические результаты используются в промышленной и научной деятельности обширного ряда оптико-механических предприятий, отраслевых и академических институтов, связанных с разработкой и освоением систем наведения, лазерной техникой, оптоэлектроникой и пр.

Низкопреломляющие материалы для тонкослойной оптики на основе фторалюминатов и их композиций, изготовленные в Ставропольском государственном университете удостоены серебряной медали и диплома II степени на X выставке-симпозиуме «Инновации и инвестиции - 2005» в г. Санкт-Петербург.

Полученные сведения о химизме реакций фторалюминатов с оксидом и гидратированным оксидом кальция являются научной основой для выбора активных неорганических наполнителей в составе абразивных материалов.

Положения выносимые на защиту:

- результаты комплексных исследований фундаментально-прикладных свойств дефектных и беспримесных фторидных фаз, позволивших определить природу, закономерности испарения и конденсации;
- условия образования чистых в фазовом отношении фторалюминатов для создания новых рабочих материалов для тонкослойной оптики;
- модель испарения и конденсации в вакууме сложных фторидных композиций, корреляция между природой простых фторидов, образующих испаряемый материал, и составом, дефектностью и оптическими свойствами пленок;
- закономерности испарения и конденсации фторалюминатов натрия и фторалюминатов типа $CaNaAlF_6$, когда имеет место градиент состава по толщине, и оптические параметры тонкослойных покрытий на их основе;
- закономерности твердофазного взаимодействия между фторалюминатами натрия и соединениями кальция при различных условиях.

Апробация работы Основное содержание работы докладывалось на: второй ежегодной научной конференции студентов и аспирантов базовых кафедр Южного научного центра РАН (Ростов, 2006); 51 ежегодной научно-методической конференции преподавателей и студентов «Университетская наука – региону (Ставрополь, 2006); XVI Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2006); VIII Международной конференции «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы» (Ульяновск, 2006); третьей Всероссийской конференции (с международным участием) «Химия поверхности и нанотехнология» (Сакт-Петербург – Хилово, 2006); XII Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (Краснодар, 2006); третьей ежегодной научной конференции студентов и аспирантов базовых кафедр Южного научного центра РАН (Ростов, 2007); 52 ежегодной научно-методической конференции преподавателей и студентов «Университетская наука – региону (Ставрополь, 2007); IX Международной конференции «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы» (Ульяновск, 2007); XIII Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (Краснодар, 2007).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 12 печатных работ, в том числе: 1 статья в журнале перечня ВАК, 2 статьи в сборниках, 9 тезисов докладов на конференциях.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 164 страницах машинописного текста, включающего 50 рисунков, 16 таблиц и список литературы из 172 наименований и состоит из введения, пяти глав, выводов и библиографии.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе представлен анализ имеющихся литературных данных по проблеме исследования, на основании которых показано, что химия фторалюминатов изучена далеко не полно.

Наиболее изученной является система фторид натрия – фторид алюминия. По синтезу фторалюмината натрия Na_3AlF_6 предложено значительное количество схем и методов, включая препаративные и промышленные, однако, до сих пор нет ясности в вопросах образования фторалюминатов натрия четко выраженного состава, нет единого мнения о наличии воды в криолите и хиолите и ее положении в кристаллической решетке указанных соединений.

Представляет особый интерес изучение соединений, образующихся в системе $MeCl_2 - Na_3AlF_6 - H_2O$. Крупным недостатком в области химии фторалюминатов следует считать практическое отсутствие работ, посвященных разработке методов синтеза этих веществ, отвечающих требованиям, предъявляемым к особо чистым веществам.

Как следует из обзора литературы реакции фторалюминатов натрия с CaO и $Ca(OH)_2$ представляют собой взаимодействие твердых кислот с твердыми основаниями. Нами показано, что состав и структура фторалюминатов натрия, получаемых из водных растворов, исследованы не достаточно, поскольку в большинстве случаев не удается избежать их совместной кристаллизации с продуктами последовательного обезвоживания $AlF_3 \cdot 3H_2O$, а также друг с другом. На основе обзора литературы выявлены основные направления работы и сформулированы задачи исследования.

Во второй главе описаны методы химического анализа, методика и техника эксперимента по изучению реакций в системах хлорид щелочноземельного металла — криолит — вода, методика твердофазного спекания $CaO[Ca(OH)_n]$ с хиолитом и изготовление модельных образцов абразивных материалов, методы получения материалов для тонкослойной оптики, методы аттестации и изучения исследуемых объектов. Дана характеристика исходных материалов. Синтез образцов разномодульных криолитов проводили из растворов гексафторалюминиевой кислоты и едкого натра. Фазовый состав определяли с помощью рентгенофазового (ДРОН-2,0), ИК-спектроскопического (UR-20, «Specord» IR-75) и микроскопического анализа (МИН-8, S4-10) порошкообразных образцов. О состоянии воды в исходных структурах фторалюминатов натрия судили на основании данных ИК-спектроскопического анализа, а также спектроскопии ПМР и термографии (Q-1500D). Порошкообразные смеси гидратированного CaO с различной степенью гидратации и хиолита в массовом соотношении 2:5 прокачивали при температурах, исходя из задач эксперимента от 100 до 1000°C, материал тиглей стеклоуглерод, печь — КО — 14.

Тонкие пленки на основе фторалюминатов получали методом резистивного испарения из вольфрамовых испарителей в вакуумных установках УРМЗ-279.011, ВУ-1А и ВУ-2М при остаточном давлении в рабочем объеме $5 \cdot 10^{-5}$ торр ($0,665 \cdot 10^{-2}$ Па). Фазовый состав и структуру пленок изучали на электронографе ЭР-100. Спектры отражения и пропускания тонкослойных вакуумных конденсатов снимали на спек-

трофотометре AQV-50 «Schimadzu» со специальной приставкой для измерения зеркального отражения. L_{α} -эмиссионные спектры Me и F K_{α} -спектры получены на рентгеновском спектрометре-монохроматоре РСМ-500 с первичным возбуждением электронным пучком. Режим работы трубки — 4 кВ и 1,3 мА.

Третья глава посвящена обсуждению результатов исследований по разработке методов получения и свойствам фторалюминатов натрия.

Полученные экспериментальные данные по исследованию механизма нейтрализации растворов гексафторалюминиевой кислоты едким натром представлены на рисунке 1. Характерные изломы кондуктометрических кривых (точки А, Б) соответствуют изменению электропроводности системы, вызванному образованием индивидуальных фаз. Ниспадающий ход на участках до точки А и от А до Б соответствует процессу нейтрализации слабой кислоты сильной щелочью.

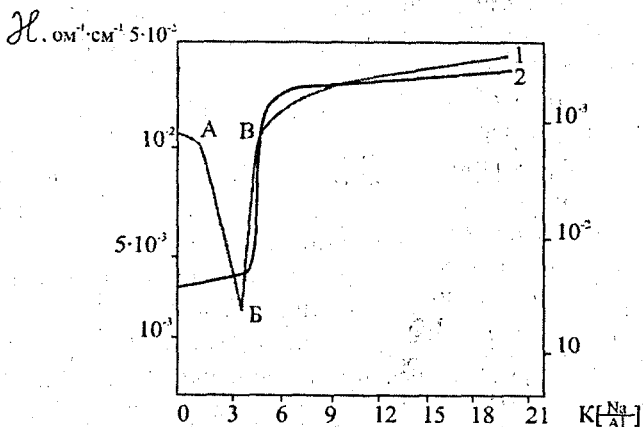
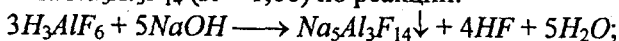


Рис. 1. Взаимодействие растворов гексафторалюминиевой кислоты и едкого натра:

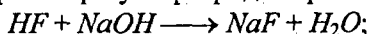
- 1) кондуктометрическое титрование;
- 2) изменение концентрации фтор-иона.

На основании изучения реакции нейтрализации H_3AlF_6 щелочью $NaOH$ согласно данным рентгенофазового анализа предложен следующий химизм процесса:

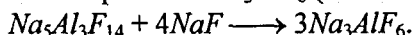
1. На начальной стадии нейтрализации (до точки А) происходит образование хиолита $Na_5Al_3F_{14}$ ($K = 1,66$) по реакции:



. Образующаяся свободная фтороводородная кислота при взаимодействии с едким натром образует фторид натрия:



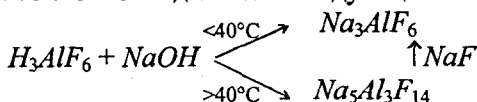
. Реакция хиолита $Na_5Al_3F_{14}$ с избытком фторида натрия в системе приводит к образованию криолита Na_3AlF_6 (от точки А до точки Б):



При молярном соотношении $5NaF:3AlF_3$, $K=1,6$ и температурах олее $60^\circ C$, наоборот, криолит количественно превращается в хиолит:



Указанное может быть объединено в следующей схеме:



Переход криолита в хиолит четко прослеживается при сравнении спектров диффузного отражения этих фторалюминатов. Если в спектре криолита наблюдается плавное увеличение поглощения с увеличением длины волны и небольшим максимумом в области 670 нм (рис. 2), то для хиолита в спектре диффузного отражения наблюдаются два максимума поглощения в областях 550 нм и 740 нм (рис. 3). Мы возьмем на себя смелость интерпретировать максимумы поглощения в спектрах диффузного отражения фторалюминатов Na_3AlF_6 и $Na_5Al_3F_{14}$ как принадлежащие к различному числу группировок AlF_6 .

Образование третьей фазы $NaAlF_4$ в данной системе нами не обнаружено. Указанная фаза может быть получена нагреванием смеси вердых $H_3AlF_6 \cdot 6H_2O$ и Na_3AlF_6 , взятых в эквимольных соотношениях. Параметры ромбической ячейки $NaAlF_4 \cdot H_2O$: $a = 11,548 \pm 0,009 \text{ \AA}$; $b = 10,106 \pm 0,007 \text{ \AA}$; $c = 7,037 \pm 0,003 \text{ \AA}$.

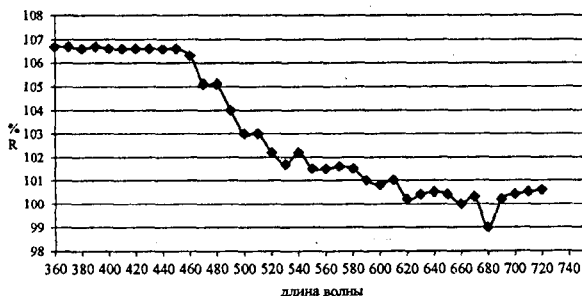


Рис. 2. Спектр диффузного отражения криолита Na_3AlF_6 .

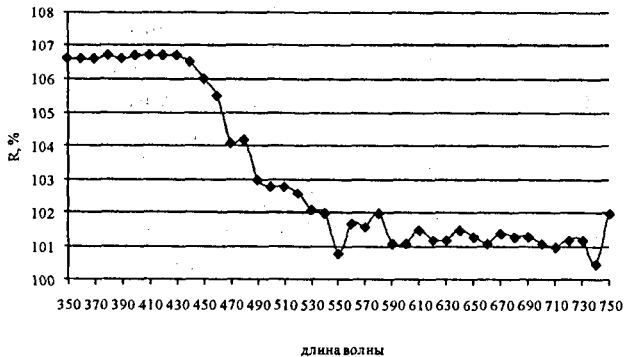


Рис. 3. Спектр диффузного отражения хиолита $Na_5Al_3F_{14}$.

Дисперсию показателя преломления вакуумных конденсатов фторалюминатов определяли в спектральной области 0,3-1,0 мкм. В указанном диапазоне измерений показатели преломления слоев криолита в пределах точности измерений одинаковы (рис. 4). Область прозрачности 0,22-14 мкм.

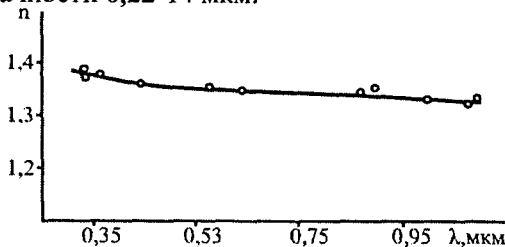


Рис. 4. Дисперсия показателя преломления слоев криолита Na_3AlF_6 .

Тонкие слои хиолита $Na_5Al_3F_{14}$ прозрачны в области 0,2-14,5 мкм. В спектральном интервале 0,29-1,0 мкм показатель преломления пленок $Na_5Al_3F_{14}$ изменяется от 1,38 до 1,34. Дисперсия показателя преломления $n(\lambda)$ представлена на рис. 5.

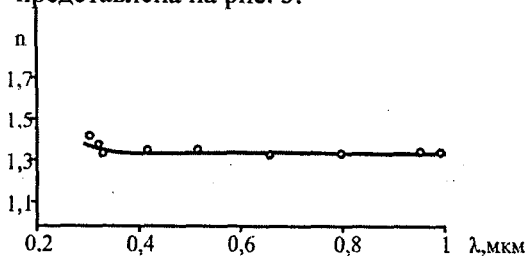


Рис. 5. Дисперсия показателя преломления слоев хиолита $Na_5Al_3F_{14}$.

В четвертой главе изучено взаимодействие в водно-солевой системе хлорид кальция — криолит — вода при температурах 60°C (рис. 6) и 80°C . (рис. 7). Определены концентрационные области кристаллизации фторалюминатов типа CaNaAlF_6 . Реакции обмена в водно-солевой системе $\text{CaCl}_2\text{—Na}_3\text{AlF}_6\text{—H}_2\text{O}$ при температурах 60°C и 80°C концентрациях растворов хлорида кальция от 20 до 32 масс.% приводят к образованию новой фазы $\text{CaNaAlF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Методами рентгеноструктурного анализа определен тип решетки и параметры элементарной ячейки полученного соединения. Рентгенограммы фторалюмината кальция, натрия проиндексированы нами в кубической сингонии с параметрами кубической ячейки $a = 10,244 \pm 0,001 \text{ \AA}$; число юрмульных единиц в элементарной ячейке равно десяти при $d_{\text{ввч.}} = 1,5 \text{ г/см}^3$.

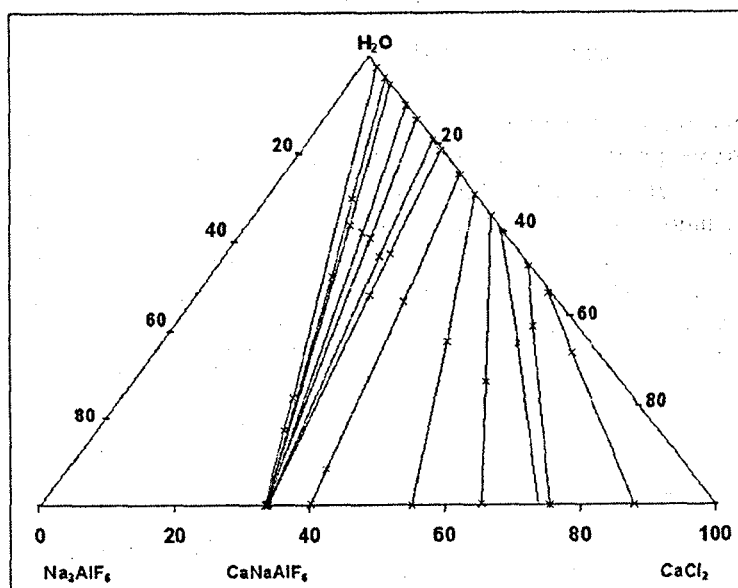


Рис. 6. Диаграмма растворимости в системе $\text{CaCl}_2\text{—Na}_3\text{AlF}_6\text{—H}_2\text{O}$ при 60°C

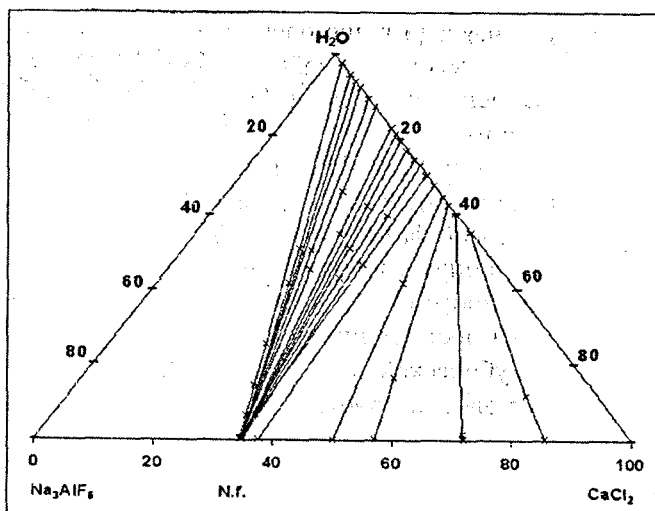


Рис. 7. Диаграмма растворимости в системе $\text{CaCl}_2-\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{H}_2\text{O}$ при 80°C

ИК-спектры поглощения $\text{CaNaAlF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ получены на спектрофотометре IR-75 в области $500-1100\text{ см}^{-1}$, $1300-1800$ и $3000-3600\text{ см}^{-1}$. Для CaNaAlF_6 (рис. 8) полосы при 440 и 400 см^{-1} предположительно можно отнести к валентным колебаниям связи $\text{F}-\text{F}$, а при 615 см^{-1} — к валентным колебаниям связи $\text{Al}-\text{F}$. Размытые полосы в ИК-спектре $\text{CaNaAlF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в области 3500 см^{-1} следует отнести к валентным колебаниям адсорбированной воды (рис.8).

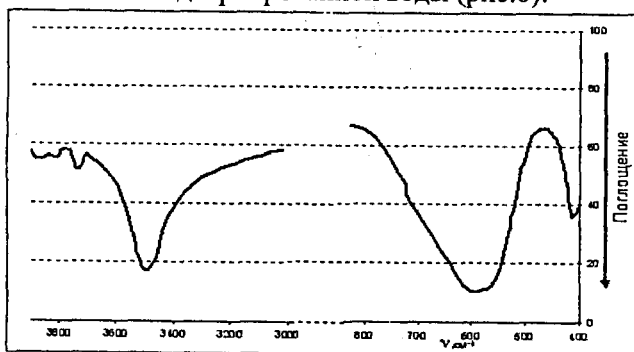


Рис. 8. ИК-спектры поглощения $\text{CaNaAlF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

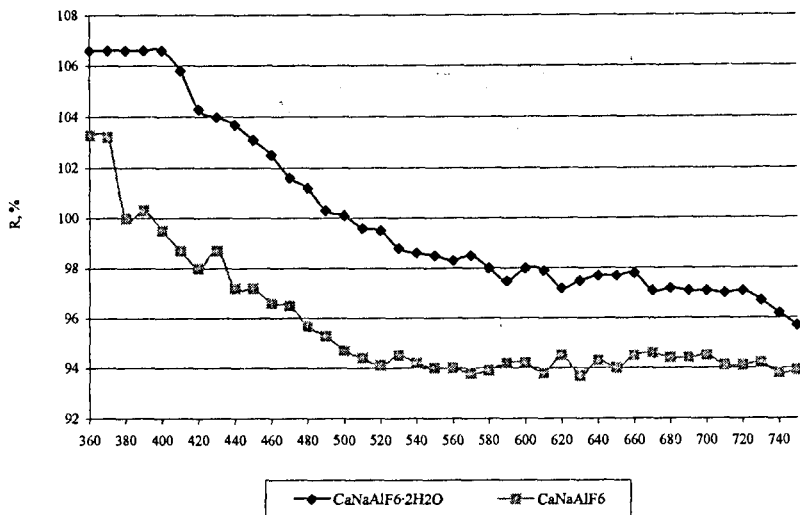
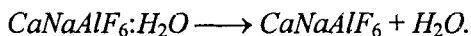


Рис. 9. Спектры диффузного отражения фторалюминатов кальция, натрия

Спектры диффузного отражения гидратированного и обезвоженного фторалюмината кальция, натрия (рис. 9) отличаются друг от друга незначительно.

У дегидратированного $CaNaAlF_6$ поглощение возрастает значительно интенсивнее и начинается в области 380 нм (у $CaNaAlF_6 \cdot nH_2O$ — 400 нм) и выходит на насыщение (94%) в области 520 нм (у $CaNaAlF_6 \cdot nH_2O$ — 620 нм, 98%). Вероятно, это связано с увеличением жесткости каркаса фторалюмината за счет спекания и удаления адсорбированной воды.

Полученное соединение $CaNaAlF_6$ исследовали на термическую устойчивость методом дифференциально-термического анализа. На дифференциальной кривой нагревания $CaNaAlF_6 \cdot nH_2O$ имеется два экзотермических эффекта (рис. 10). При 325°C наблюдается потеря массы 9,0 масс.%, что, вероятно, связано с потерей адсорбированной воды:



Нагревание до температуры 765°C не сопровождается изменением массы и видимыми тепловыми эффектами. При 765±5°C на кривой ДТА наблюдается эндозффект, соответствующий плавлению образца.

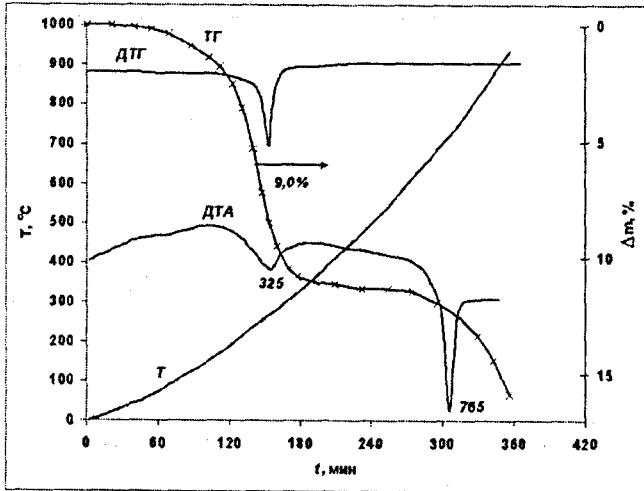


Рис. 10. Кривые нагревания $CaNaAlF_6 \cdot nH_2O$.

Методами электронографического анализа установлены основные закономерности испарения и конденсации в вакууме фторалюмината кальция, натрия. Для изучения фазового состава пленок были изготовлены таблетки из порошка изучаемого фторалюмината и отожжены при температуре не выше $300^\circ C$. Напыление вели постадийно, определенными толщинами (600 \AA) и скоростями напыления $V = 8 \text{ \AA}/c$ до полного испарения. Показано, что при незначительных скоростях конденсации (до $100 \text{ \AA}/c$) пленки состоят из нескольких промежуточных фракций, при скоростях выше $100 \text{ \AA}/c$ пленки монофазны и содержат одну фазу — фторалюминат кальция, натрия (табл.1).

Таблица 1

Данные фракционного исследования пленок $CaNaAlF_6$

Фракция	Фазовый состав пленок
1	$NaAlF_4$ (основная), AlF_3 , $Na_5Al_3F_{14}$
2	$NaAlF_4$ (основная), AlF_3 , $Na_5Al_3F_{14}$
3	$Na_5Al_3F_{14}$ (основная), $NaAlF_4$, $CaNaAlF_6$
4	$CaNaAlF_6$ (основная), CaF_2
5	$CaNaAlF_6$

Оптически однородные пленки CaNaAlF_6 получали при напылении на прогретые до 150—200°C стеклянные подложки со скоростью 100—200 Å/с. Дисперсию слоев рассчитывали в спектральной области 0,22—1,5 мкм (рис.11) Показатель преломления для $\lambda = 0,55$ мкм равен $1,39 \pm 0,015$. Области прозрачности пленок CaNaAlF_6 толщиной 1мкм лежат в пределах 0,22—11 мкм.

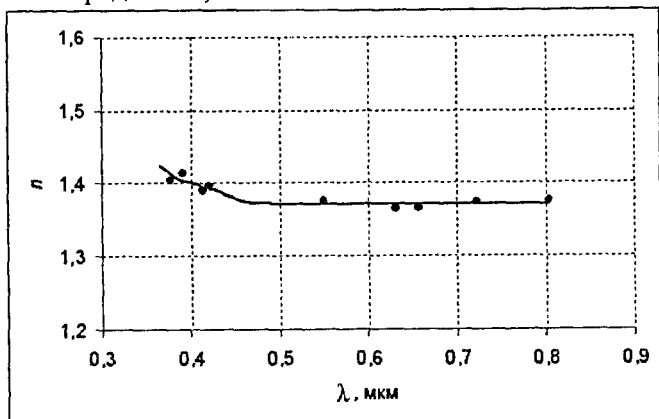


Рис. 11. Дисперсия слоев CaNaAlF_6 толщиной 1мкм.

В пятой главе представлены результаты комплексного исследования процессов взаимодействия и фазообразования в системах, включающих фторалюминаты натрия, оксид и гидратированный оксид кальция. Установлены природа и способы активирования кальцийсодержащих компонентов в низкотемпературных (до 200°C) химических процессах. Выявлены корреляционные зависимости между эффективностью низкотемпературного взаимодействия химически активных наполнителей (фторалюминатов натрия с гидратированным оксидом) и степенью гидроксидирования оксида кальция.

Взаимодействие негидратированного оксида кальция с хиолитом. Существенная зависимость скорости реакции от температуры показывает, что реакция $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14} + \text{CaO}$ является термически активируемой. Если при 200°C взаимодействие происходит с очень незначительной скоростью и степень превращения составляет 3 масс. %, то после изотермической выдержки в течение 2-х часов при 500°C наблюдается максимальная степень превращения (98 масс. %), кото-

рая достигается за 12 мин при введении образца в зону термического анализа (рис.12).

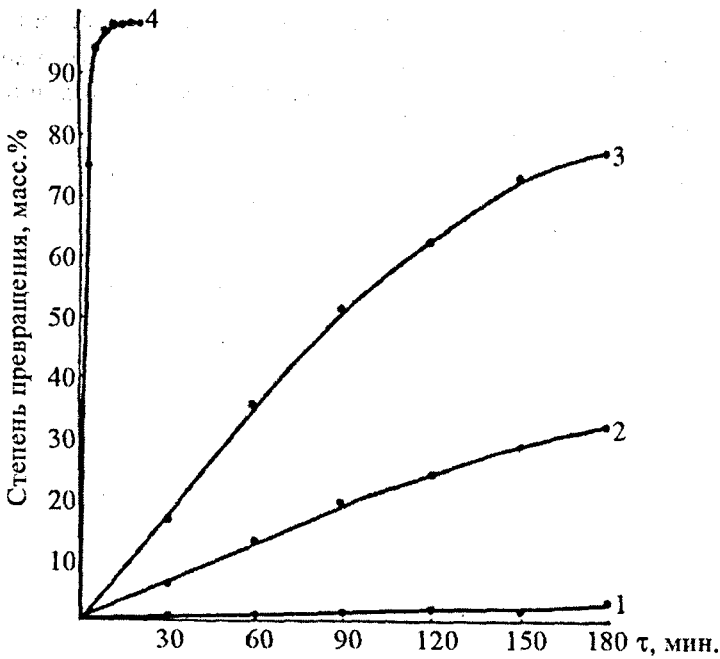


Рис. 12. Зависимость превращения CaO от времени взаимодействия с фторалюминатом натрия ($K=1,66$) в условиях изотермической выдержки при температурах, °C: 1 – 200, 2 – 300, 3 – 400, 4 – 500.

Взаимодействие хиолита с частично гидратированным CaO .

На рисунке 13 приведены изотермы степени превращения частично гидратированного оксида кальция в реакции с хиолитом. Показано, что при температурах 100-200°C реакция протекает с малой скоростью, однако степень превращения при одной и той же температуре изотермической выдержки значительно возрастает по сравнению с ее величиной в реакции свежeproкаленного CaO с хиолитом. Так, при температуре 200°C степень превращения достигает 26 масс. %, в то время как для смеси свежeproкаленного CaO и хиолита эта цифра составила 3 масс. % (рис. 12). Следует отметить, что повышению содержания гидратной воды в составе исходного CaO в 8,7 раза (от 0,52 до 4,52 масс. %) соответствует увеличение степени превращения тоже в 8,7 раза.

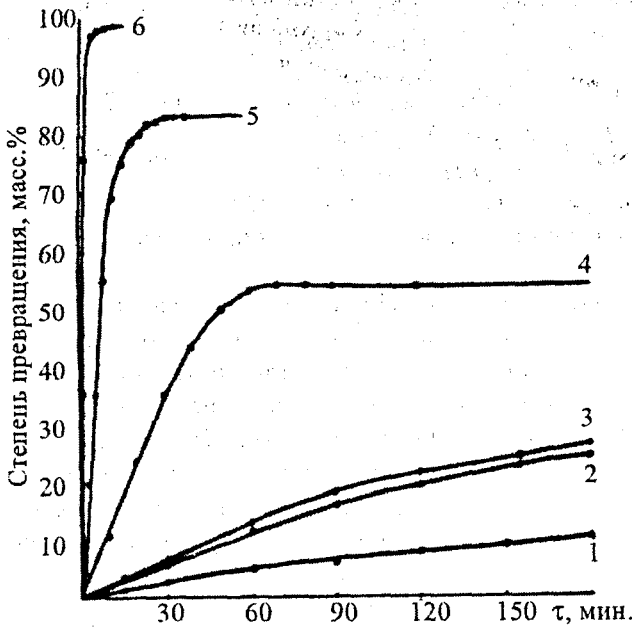


Рис. 13. Зависимость превращения гидратированного CaO от времени взаимодействия с фторалюминатом натрия ($K=1,66$) в условиях изотермической выдержки при температурах, $^{\circ}\text{C}$: 1 – 100, 2 – 150, 3 – 200, 4 – 300, 5 – 400, 6 – 500.

Выше 300°C скорость реакции резко возрастает и при температуре 500°C степень превращения 99 % достигается за 15 мин.

Взаимодействие хюлита с гидроксидом кальция. Превращения в данной системе имеют две четко выраженные ступени (рис.14). При температурах $100\text{--}200^{\circ}\text{C}$ превращение протекает с малой скоростью и малыми степенями, в то время как выше температуры переходной области (250°C) скорость реакции резко возрастает. При 200°C степень превращения 10 масс. % достигается за 2 часа, между тем, при 500°C реакция практически завершается за 10 мин. При низких температурах до 200°C максимально достижимая превращения несколько уменьшается по сравнению со степенью превращения в системе с частично гидратированным оксидом кальция (рис. 13).

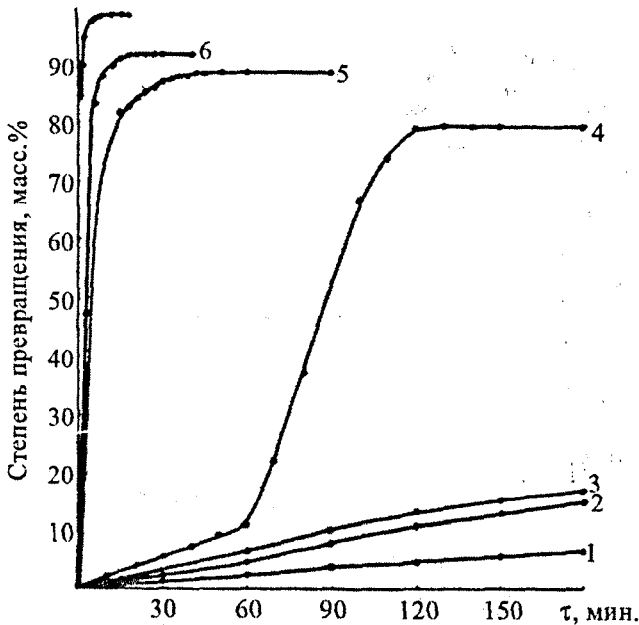


Рис. 14. Температурно-временная зависимость превращения $Ca(OH)_2$ при взаимодействии с фторалюминатом натрия ($K=1,66$) при температурах, °C: 1 – 100, 2 – 150, 3 – 200, 4 – 250, 5 – 300, 6 – 400, 7 – 500.

Как видно из спектров диффузного отражения исходной шихты $Na_5Al_3F_{14} + Ca(OH)_2$ и продуктов ее прокаливании при температурах прокаливания 450; 500; 600; 700; 800 и 990°C (рис. 15) интенсивность отражения монотонно уменьшается от 106-100% до 95-93%, что вероятно связано расходом исходных компонентов и образованием простых фторидов (CaF_2 , NaF).

Как показали испытания на предел прочности экспериментальных образцов абразивного композиционного материала, для достижения максимальной прочности изделий оксид кальция должен быть предельно гидроксильрован, но не должен содержать физически адсорбированную воду. Хемосорбция углекислого газа также способствует упрочнению абразивного композиционного материала до 40 МПа против 20 МПа у образцов сравнения.

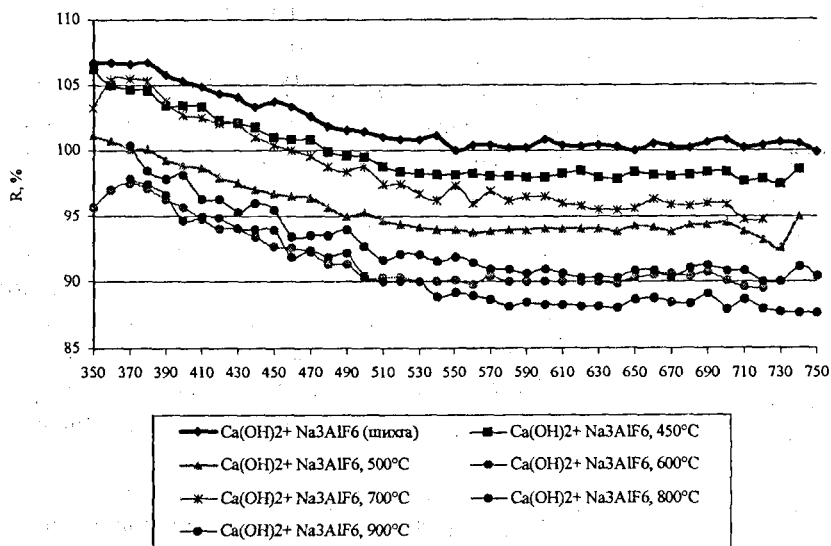


Рис. 15. Спектры диффузного отражения $\text{Ca(OH)}_2 + \text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$.

Выводы

1. Исследовано взаимодействие растворов гексафторалюминиевой кислоты и едкого натра в различных условиях. С помощью измерений электропроводности и концентрации «свободного» фтор-иона рассмотрен химизм нейтрализации растворов H_3AlF_6 . Предложена схема химических превращений в системе $\text{H}_3\text{AlF}_6\text{—NaOH—H}_2\text{O}$, позволяющая в зависимости от методических условий получать фторалюминаты различного состава или их смеси, как непосредственно из исходных компонентов, так и путем преобразования одной фазы в другую.
2. Впервые определены условия и разработан метод получения чистого в фазовом отношении гидратированного тетрафторалюмината натрия путем ионного обмена между $\text{H}_3\text{AlF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и Na_3AlF_6 при температуре плавления последней. Измерен показатель преломления безводного тетрафторалюмината натрия — $n = 1,36$.
3. Исследованы процессы испарения и конденсации материалов, реализующихся в системе фторид натрия — фторид алюминия, установлена корреляция состав материала — состав пленки и влияние на эту связь температуры испарения (скорости конденсации). Определены оптические характеристики фторалюминатов натрия.

6. Изотермическим методом изучены реакции в водно-солевых системах хлорид кальция — криолит — вода при температурах 60 и 80°C. Определены концентрационные области кристаллизации фаз фторалюминатов типа CaNaAlF_6 . Методами рентгеноструктурного анализа определены типы решеток и параметры элементарных ячеек полученных соединений.

7. Методами электронографического анализа установлены основные закономерности испарения и конденсации в вакууме сложных фторалюминатов. При незначительных скоростях конденсации (до 100 Å/с) пленки состоят из нескольких промежуточных фракций, при скоростях выше 100 Å/с пленки монофазны и содержат одну фазу — соответствующий фторалюминат.

8. С использованием комплекса методов физико-химического анализа исследованы процессы взаимодействия и фазообразования в системах, включающих фторалюминаты натрия, оксид и гидратированный оксид кальция. Установлены природа и способы активирования кальцийсодержащих компонентов в низкотемпературных химических процессах. Выявлены корреляционные зависимости между эффективностью низкотемпературного взаимодействия химически активных наполнителей (фторалюминатов натрия с гидратированным оксидом) и степенью гидроксирования оксида кальция, связанные с объемным разупорядочением компонентов в результате обезвоживания фторалюминатов натрия, распада $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Салпагарова З.И., Голота А.Ф. Фторалюминаты натрия в системе $\text{H}_3\text{AlF}_6\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ // Тез. докл. XVI Рос. молодеж. науч. конф. «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург. – 2006. – С. 128-158.

2. Салпагарова З.И., Голота А.Ф. Оптические свойства тонкопленочных структур криолита // Труды VIII Международной конференции «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы». Ульяновск – 2006. – С. 152-159.

3. Салпагарова З.И., Голота А.Ф. Испарение и конденсация в вакууме фторалюминатов натрия // Тез. докл. Третьей Всероссийской конференции (с международным участием) «Химия поверхности и нанотехнология». Санкт-Петербург – Хилово. – 2006. – С. 87-88.

4. Салпагарова З.И., Голота А.Ф. Оптика и спектроскопия фторалюминатов // Тез. докл. XII Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред». Краснодар. – 2006. – С. 18-20.

5. Салпагарова З.И., Голота А.Ф., Гончаров В.И. Фторалюминаты s-элементов - материалы для тонкослойной оптики//Полифункциональные химические материалы и технологии. Сборник статей под ред. Ю.Г. Слижова. Томск. – 2007. – Т.1. – С. 246-249.151

6. Салпагарова З.И. Natrium, Calcium fluorinealuminumate, synthesis and characteristics // Materials of the second annual scientific conference of students and post-graduate students of the southern scientific center of the Russian academy of sciences base faculties. Rostov-on-Don. – 2006. – P. 85.

7. Салпагарова З.И. Состав и свойства криолита технического // Тез. докл. Третьей ежегодной научной конференции студентов и аспирантов базовых кафедр Южного научного центра РАН. Ростов-на-Дону. – 2007. – С. 103. 159

8. Салпагарова З.И., Голота А.Ф., Гончаров В.И. Процессы формирования наноразмерных оптических структур фторалюминатов натрия и щелочноземельных металлов // Труды IX Международной конференции «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы». Ульяновск. – 2007. – С. 127. 155

9. Салпагарова З.И., Голота А.Ф., Гончаров В.И. Оптика фторалюминатов // Тез. докл. XIII Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред». Краснодар. – 2007. – С. 20-21.156

10. Салпагарова З.И. Взаимодействие оксида кальция с техническим криолитом // Тезисы докладов Четвертой ежегодной научной конференции студентов и аспирантов базовых кафедр Южного научного центра РАН. Ростов-на-Дону. – 2008. – С. 81-82.

11. Салпагарова З.И., Голота А.Ф. Синтез и свойства фторалюмината кальция-натрия//Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2008. – Т. 51, №. 9. – С. 25-29.

12. Голота А.Ф., Салпагарова З.И. Фторалюминаты натрия – материалы для вакуумного испарения // Сб. тез. докл. Всероссийской научной конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы». Екатеринбург. – 2008. – С. 81.157

Формат 60x84 1/16. Бумага офсет 1. Печать ризографная. Гарнитура Таймс.
Усл.п.л. 1,3 Заказ № 218-11 Тир. 100 экз. Отпеч. в тип. ИП Тагиева Р.Х.
г. Махачкала, ул. Батырая, 149. 8 928 048 10 45

“ФОРМАТ”