

Винахід відноситься до хімічної технології і може бути використаний для прискореного контролю відхилення від стехіометричного складу складних оксидних сполук, наприклад, тетраборату літію  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (ТБЛ).

Широко відомий спосіб контролю складу сплавів на псевдобінарних розрізах фазових діаграм та визначення напрямків відхилення від стехіометричного складу за допомогою рентгенофазового аналізу (РФА). Однак він потребує значних витрат часу на підготовку зразків і проведення власне аналізу. Крім того, РФА не може бути використаний в області малих концентрацій другої фази (менше 1,0 мол. %), а також для контролю склоподібних зразків [1].

Відомий також спосіб контролю складу ТБЛ, згідно якого проводиться відбір проби, яку піддають диференційно-термічному аналізу (ДТА) і по одержаним результатам визначають величину відхилення від стехіометрії сполуки [2]. Однак він також потребує значних витрат часу, а точність визначення не перевищує 0,1-0,2 мол. % надлишку  $\text{B}_2\text{O}_3$  або  $\text{Li}_2\text{O}$ . Крім того, одна і та ж температура ліквідуса в межах області гомогенності може відповідати відхиленню від стехіометричного складу як в бік  $\text{B}_2\text{O}_3$ , так і в бік  $\text{Li}_2\text{O}$ , що призводить до неоднозначності при визначенні напрямку відхилення від стехіометрії ТБЛ.

Найбільш близьким по технічній суті і ефекту, що досягається, є спосіб визначення співвідношення  $\text{Li}$  та  $\text{B}$  у пробі ТБЛ за допомогою електронно-зондового методу, з якого може бути визначено напрямок та величину відхилення складу ТБЛ від стехіометрії по розрізу  $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$  [3]. Недоліком методу є значні витрати часу на виготовлення зразків і проведення аналізу, що пов'язане з необхідністю механічної обробки зразків, напилення металічного контакту, досягнення високого вакууму у вимірювальній установці, тощо [4].

Завданням винаходу є зменшення витрат часу на визначення напрямку відхилення від стехіометричного складу ТБЛ.

Завдання досягається тим, що в способі визначення напрямку відхилення від стехіометричного складу ТБЛ, що включає в себе відбір проби і підготовку зразка, відібрану пробу сплавляють з оксидом міді у співвідношенні  
проба ТБЛ - 99,2 - 99,7 мол. %

$\text{CuO}$  - 0,8-0,3 мол. %,

після чого розплав кристалізують, а напрямок відхилення від стехіометрії визначають візуально по кольору отриманого полікристалу з врахуванням того, що відхилення в сторону  $\text{B}_2\text{O}_3$  більше 0,1 мол. %, призводить до блакитного кольору полікристалу, а в сторону  $\text{Li}_2\text{O}$  більше 0,1 мол. % - до коричневого кольору полікристалу. Слід відмітити, що для нелегованого ТБЛ відхилення від стехіометрії в межах 5-7 мол. % як в сторону  $\text{B}_2\text{O}_3$ , так і в сторону  $\text{Li}_2\text{O}$  не викликає зміни забарвлення стекел і полікристалів.

Порівняльний аналіз з прототипом показує, що запропонований спосіб має ряд суттєвих переваг. Напрямок відхилення від стехіометрії ТБЛ може бути визначений візуально (без складного апаратурного забезпечення), з точністю, не гіршою за прототип, але із значно меншими часовими витратами. Великі витрати часу на проведення аналізу за допомогою електронно-зондового методу пов'язані з необхідністю високоякісної механічної обробки зразків, напилення металічних контактів і досягнення високого вакууму в вимірювальній установці. В запропонованому способі відпадає потреба механічної обробки, напилення контактів, вакууму, а часові затрати для визначення напрямку відхилення від стехіометрії ТБЛ значно менші. Запропонований спосіб може бути використаний для прискореного визначення напрямку відхилення від стехіометричного складу ТБЛ.

Спосіб реалізується слідуючим чином. Відібрану пробу, яка може знаходитись як у кристалічному, так і в склоподібному стані, зважують, розміщують у контейнері (платиновому тиглі) і додають оксид міді у співвідношенні

проба ТБЛ - 99,2 - 99,7 мол. %

$\text{CuO}$  - 0,8-0,3 мол. %.

Після цього контейнер нагрівають до температури 950-980°C (вищої за температуру плавлення ТБЛ) і витримують при цій температурі на протязі 0,25-1,0 год. (з метою одержання розплаву з однорідним розподілом домішки міді). Далі контейнер видаляють з печі і виливають розплав на металічну поверхню, яка сприяє появі численних центрів кристалізації, тому речовина одержується в кристалічному стані. Після охолодження полікристалу напрямок відхилення проби від стехіометрії визначають візуально по кольору полікристалу. При відхиленні по розрізу  $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$  в сторону  $\text{Li}_2\text{O}$  полікристал має коричневий колір, а в сторону  $\text{B}_2\text{O}_3$  - блакитний. Величина відхилення від стехіометрії ТБЛ, яке надійно реєструється описаним Способом, становить 0,1 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$  або  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

Запропонований спосіб дозволяє зменшити витрати часу на визначення напрямку відхилення від стехіометричного складу ТБЛ.

Приводимо приклади реалізації.

Приклад 1 (прототип). З проби ТБЛ виготовляють зразок розмірами 10x10x1 мм, шліфують і полірують його до одержання плоскопаралельної пластини з нерівностями поверхні 0,1-0,5 мкм, далі методом термічного випаровування у вакуумі на поверхню зразка наносять плівку металу (наприклад,  $\text{Ag}$ ). Після цього за допомогою електронно-зондового методу визначають співвідношення  $\text{Li/B}$ , з якого вираховують напрямок і величину відхилення від стехіометричного складу. Величина відхилення від стехіометрії ТБЛ, яке надійно реєструється описаним способом, становить 0,1 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$  або  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Час визначення напрямку відхилення складає приблизно 8 год.

Приклад 2. Відібрану пробу монокристалічного ТБЛ (склад якого найбільш точно відповідає стехіометрії ТБЛ [5]) масою 1,9972 г з добавленими 0,0025 г збезводженого  $\text{B}_2\text{O}_3$  і 0,0028 г  $\text{CuO}$ , (що відповідає складу (ТБЛ + 0,1 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$ )<sub>0,997</sub> $\text{CuO}_{0,003}$ ) розміщують у контейнері і переносять його у нагріту до 960°C піч, де витримують на протязі 0,5 год, після чого видаляють контейнер з печі і виливають розплав на металічну поверхню. При цьому розплав охолоджується і кристалізується. Одержаний полікристал має блакитний колір. Час визначення ~1 год.

Приклад 3. Аналогічно п. 2, але сплавляють 1,9972 г монокристалічного ТБЛ, 0,0026 г збезводженого  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (який розкладається з утворенням  $\text{Li}_2\text{O}$ ) і 0,0028 г  $\text{CuO}$ , що відповідає складу (ТБЛ + 0,1 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$ )<sub>0,997</sub> $\text{CuO}_{0,003}$ . Одержаний полікристал набуває коричневого кольору. Час визначення ~1 год.

Приклад 4. Аналогічно п. 2 і 3, але після гомогенізації розплаву при 960°C на протязі 0,5 год, його повільно охолоджують на повітрі. Одержано склоподібні зразки блакитного кольору як у випадку надлишку  $\text{Li}_2\text{O}$ , так і при надлишку  $\text{B}_2\text{O}_3$ , на яких неможливе візуальне визначення напрямку відхилення від стехіометрії ТБЛ. Після рекристалізаційного відпалу ( $\approx 0,5$  год. при 700°C) у зразків з'являється характерне забарвлення. Через повільне

оохолодження на повітрі і тривалість рекристалізаційного відпалу час визначення напрямку відхилення від стехіометрії збільшується до 1,5 год.

Приклад 5. Аналогічно п. 2 та 3, але вміст оксиду міді у сплавi складає 0,2 мол. %. Колір отриманого полікристалу недостатньо інтенсивний для впевненого визначення напрямку відхилення від стехіометрії ТБЛ.

Приклад 6. Аналогічно п. 2 та 3, але вміст оксиду міді у сплавi складає 0,8 мол. %. Колір отриманого полікристалу достатньо інтенсивний для впевненого візуального визначення напрямку відхилення від стехіометрії ТБЛ.

Приклад 7. Аналогічно п. 3, але вміст оксиду міді у сплавi складає 0,9 мол. %. Колір отриманого полікристалу достатньо інтенсивний для впевненого візуального визначення напрямку відхилення від стехіометрії ТБЛ, але збільшуються витрати оксиду міді без досягнення додаткового позитивного ефекту.

Як видно з наведених прикладів; найбільш оптимальним є випадок, коли співвідношення вихідних компонентів складає: проба ТБЛ - 99,5 мол. %,  $\text{CuO}$  - 0,5 мол. %, а одержаний гомогенізований розплав кристалізують, виливаючи його на металічну поверхню.

В таблиці приведено порівняльну характеристику різних методів визначення напрямку відхилення від стехіометрії ТБЛ. Як випливає з таблиці, запропонований спосіб дозволяє підвищити швидкість визначення напрямку відхилення від стехіометрії ТБЛ приблизно у 7-8 раз у порівнянні з прототипом.

Намічається використання запропонованого способу в Інституті електронної фізики НАН України при синтезі ТБЛ.

Джерела інформації.

1. Руководство по рентгеновскому исследованию минералов / Под ред. В.А.Франк-Каменецкого. Л.: Недра, 1975. - 399 с.

2. Заявка Японии № 60-5095, кл. С 30 В 15/00.С30В 29/22.

3. M.Adachi, T.Shiosaki, A.Kawabata. Crystal growth of lithium tetraborate ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ). -Jap. J. Appl. Phys., 1985, v.24, suppl. 24-3, p.72-75.

4. Количественный электронно-зондовый микроанализ 7 Под ред. В.Скотта, Г.Лава. - М.: Мир, 1986.-352 с.

5. S.Uda, R.Komatsu, K.Takayama. Congruent composition and solid solution range of  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  crystal. - J. Cryst. Growth., 1997, v. 171, № 3-4, p.458-462.

**Порівняльна характеристика різних методів визначення напрямку відхилення від стехіометрії ТБЛ**

	Метод РФА	Метод ДТА	Прототип	Запропонований спосіб
Час визначення напрямку відхилення від стехіометрії, год.	6	5	8	1
Мінімальна величина відхилення, мол. %	3	0.1	0.1	0.1
Підготовка зразків	проста	проста	складна	не потребує
Апаратурне оформлення методу	складне	складне	дуже складне	не потребує