

**Исследование физико-химических и структурных процессов при получении алюмосиликатной стеклокерамики**

д.х.н. проф. Мешалкин В.П., д.х.н. проф. Орлова О.А., д.т.н. проф. Бутусов О.Б., Галаев А.Б.

*РХТУ им. Д.И.Менделеева, Университет машиностроения*  
8(499)978-8923, [vpmeshalkin@gmail.com](mailto:vpmeshalkin@gmail.com), 8(495)314-4833, [butusov-1@mail.ru](mailto:butusov-1@mail.ru)

*Аннотация.* Проведено комплексное исследование изменения структурно-физико-химических свойств алюмосиликатной стеклокерамики в процессе её получения. Для этого в работе используются характеристики полученные методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), ИК и КР-спектроскопии, электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), рентгенофазового анализа, также детально изучены фрактально-морфологические характеристики структуры поверхности, полученные по снимкам электронной микроскопии. На основе полученных результатов сделаны интересные выводы практического характера.

*Ключевые слова:* стеклокерамика, фрактальный анализ, микрофотоизображения, морфология, бинаризация.

**1. Введение**

Высокотемпературная алюмосиликатная стеклокерамика (сподуменовая, кордиеритовая, анортитовая) имеет широкое применение во многих областях науки и техники в силу комплекса высоких термических, механических и диэлектрических свойств. Наиболее перспективной является стронцийанортитовая стеклокерамика, имеющая высокую температуру размягчения, высокую термостойкость, прочность на изгиб, повышенную термостабильность диэлектрических и теплофизических свойств в широком температурном интервале [1, 2].

**2. Технология, приборы, техника и эксперимент**

В данной работе представлены результаты исследования физико-химических и структурных процессов при получении стеклокерамики состава (масс.%): SiO<sub>2</sub>-40; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30; SrO-20; TiO<sub>2</sub>-10. Диоксид титана использовался в качестве катализатора кристаллизации. Варка стекла осуществлялась в газопламенной печи в корундовых тиглях емкостью 700 мл в окислительных условиях при температуре 1600 °С. Термообработка проводилась в интервале температур 750-1350 °С. Результаты кристаллизации показали, что исследуемое стекло в процессе термообработки подвергается глубоким структурным изменениям, визуально сопровождающимися потемнением (температура 850 °С), далее опалесценцией (950 °С), переходящей в кристаллизацию (1050 – 1350 °С) с получением объемно-закристаллизованного материала белого цвета.

Процесс кристаллизации и структура материалов изучены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на высокотемпературном приборе синхронного термического анализа STA 449 C Jupiter фирмы «Netzsch», ИК- и КР-спектроскопии на инфракрасном спектрометре BRUKER IFS-66v /S в комплекте с приставкой комбинационного рассеяния, электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) на ЭПР-спектрометре ELEXSYS E500-10/12), рентгенофазового (РФА) и петрографического анализа на дифрактометре Дрон-3М и поляризационном микроскопе Полам-211, электронной микроскопии на растровом электронном микроскопе Jeol JSM-6480LV и Quanta 3D FEG.

Природа физико-химических процессов, протекающих при термообработке стекла, температурные интервалы и последовательность образования кристаллических фаз определены методами ДСК и РФА. Эндотермический эффект на кривой ДСК (рисунок 1) охватывает интервал температур 750-850<sup>0</sup>С, что соответствует области стеклования, ликвационных процессов, сопровождающихся химической дифференциацией стекла и его структурной подготовкой к кристаллизации. Первый экзотермический пик (918<sup>0</sup>С) соответствует выделению тиалита –Ti<sub>2</sub>AlO<sub>5</sub> второй - выделению моноклинного стронциевого анортита (1052<sup>0</sup> С), причем энтальпия образования тиалита составляет 53,2 Дж/г, моноклинного анортита-106 Дж/г.

При дальнейшем повышении температуры наблюдается серия эндоэффектов, которая при совместном анализе данных ДСК и РФА, обусловлена размягчением остаточной стеклофазы (1396 °С), растворением тиалита в стеклофазе (1460 °С) и далее растворением стронциевого анортита в образовавшейся жидкой фазе (1497 °С).

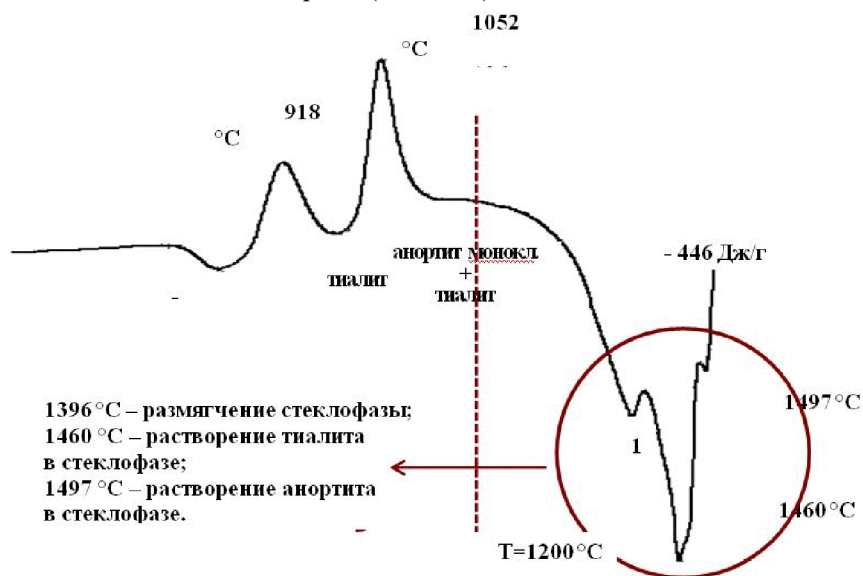


Рисунок 1 – Результаты ДСК анализа

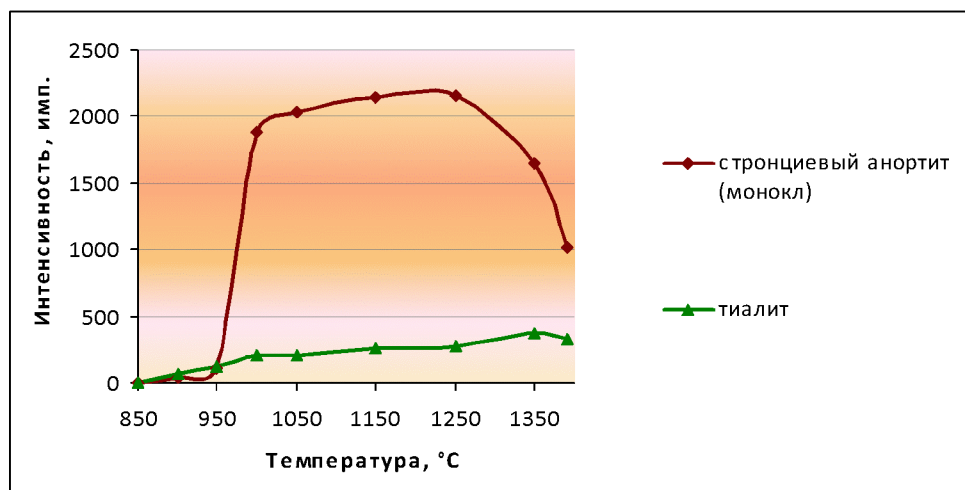


Рисунок 2 – Зависимость интенсивности кристаллизации фаз от температуры термообработки стекла SAS

Согласно данным РФА (рисунок 2) стекло SAS начинает кристаллизоваться при температуре 900 °С с выделения тиалита, относительное количество которого повышается на ранних стадиях термообработки, а затем до 1350 °С существенно не меняется. Первые следы моноклинного анортита появляются при температуре 950 °С, далее количество его резко возрастает (1050 °С), остается примерно одним и тем же в интервале (1050-1250 °С) и затем начинает уменьшаться.

Характер структурных превращений в стекле хорошо демонстрируют спектры комбинационного рассеяния (КР), снятые с образцов стекла, термообработанного при разных температурах (рисунок 3).

В спектре КР исходного стекла имеется сильная полоса при 900 см<sup>-1</sup>, которая относится к антисимметричным колебаниям мостиков Ti–O–Si (сочлененные титанкислородные тетраэдры, встроившиеся в алюмосиликатную сетку стекла). Полоса при 470 см<sup>-1</sup> относится к колебаниям комплексной пространственной сетки [SiO<sub>4</sub>] [TiO<sub>4</sub>]. Отсутствие в спектре полос

в области  $600\text{ см}^{-1}$  свидетельствует об отсутствии в исходном стекле шести координированного титана. Присутствие хорошо выраженной широкой полосы при  $270\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о колебаниях связи Sr–O, колебаниях образующихся группировок титанкислородных полиэдров в будущих алюмотитанатных структурах.

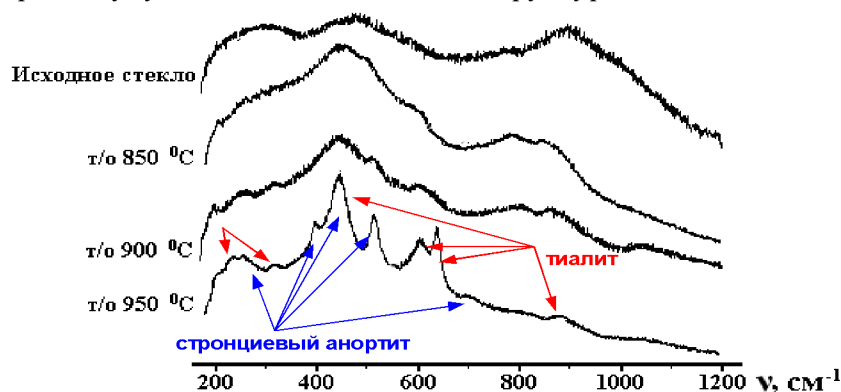


Рисунок 3 – Спектры КР для стекла SAS

Характер спектра для стекла, термообработанного при температуре  $850\text{ °C}$ , говорит о протекании структурных перестроек. Наблюдается смещение полосы при  $900\text{ см}^{-1}$  до  $880\text{ см}^{-1}$  и ее ослабление, что связано с выходом титана из алюмосиликатной сетки стекла. Параллельно с этим появляется полоса при  $800\text{ см}^{-1}$ , которая относится к колебаниям связи Ti–O в возникающей в процессе ликвации аморфной алюмотитанатной фазе. Начинают появляться пока еще слабые полосы, характерные для тиалита ( $600\text{--}630\text{ см}^{-1}$  и  $440\text{ см}^{-1}$ ) и анортита ( $440\text{ см}^{-1}$  и  $520\text{ см}^{-1}$ ), которые становятся более выраженными после термообработки при температуре  $900\text{ °C}$ .

Спектр после термообработки при температуре  $950\text{ °C}$  представляет собой спектр закристаллизованного материала, состоящий из тонких хорошо разрешенных полос, относящихся к тиалиту ( $240\text{ см}^{-1}$ ,  $320\text{ см}^{-1}$ ,  $440\text{ см}^{-1}$ ,  $600\text{ см}^{-1}$ ,  $630\text{ см}^{-1}$ ,  $900\text{ см}^{-1}$ ) и анортиту ( $250\text{ см}^{-1}$ ,  $400\text{ см}^{-1}$ ,  $460\text{ см}^{-1}$ ,  $520\text{ см}^{-1}$ ,  $700\text{ см}^{-1}$ ).

Полученные результаты подтверждаются и данными петрографического анализа. В стекле, термообработанном при температуре  $850\text{ °C}$ , регистрируются области, обогащенные титаном, количество которых достигает 3–4 %, они представляют собой некое переходное состояние от аморфной фазы к кристаллической. Дальнейший процесс структурообразования сопровождается сначала кристаллизацией тиалита  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ , а затем и моноклинной формы стронциевого анортита  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , которые регистрируются методом РФА уже при температуре  $900\text{ °C}$ .

Протекающие структурные перестройки в стекле нашли отражение и на свойствах материала (рисунок 4).

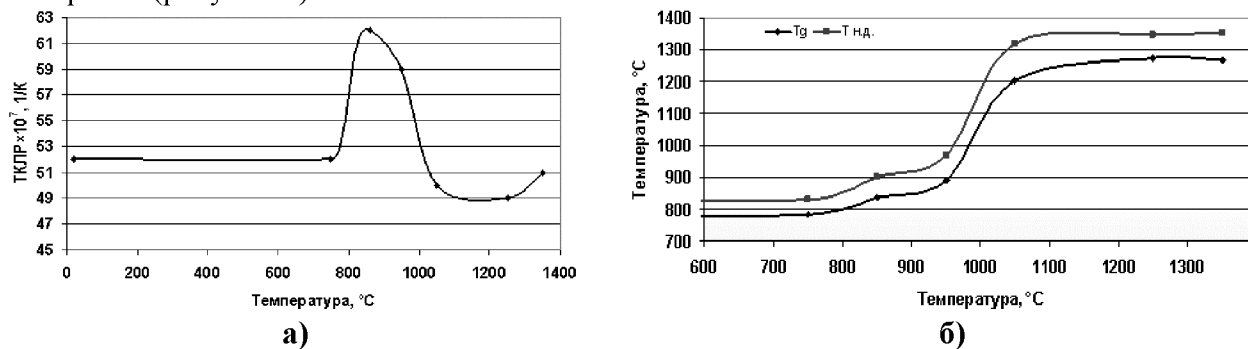
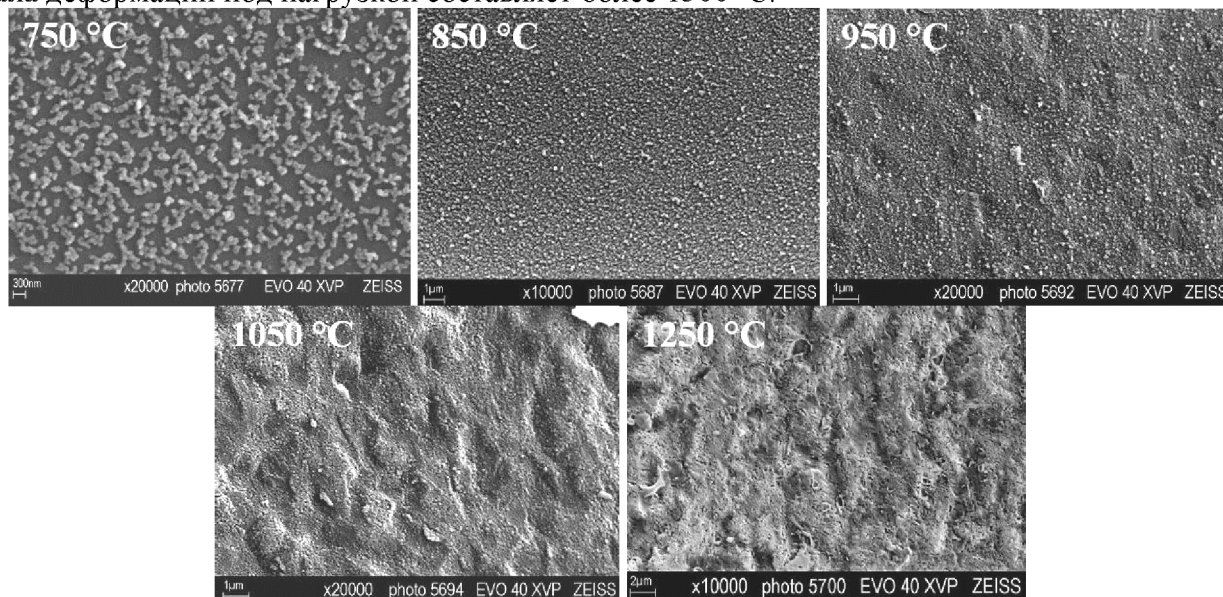


Рисунок 4 – Зависимость ТКЛР стекла № 6 (а), Т<sub>г</sub> и Т<sub>н.д.</sub> (б) от температуры термообработки

Для температурной зависимости ТКЛР наблюдается резкое увеличение значений в об-

ласти температур 750-850 °С, что характерно для стекол, в которых протекает процесс ликвации. Минимальными значениями ТКЛР характеризуется материал, термообработанный при температуре 1250 °С, когда в наибольшей степени кристаллизуется стронциевый анортит и полностью достигается объемная тонкодисперсная кристаллизация. Наблюдается повышение температуры  $T_g$  и температуры начала деформации, что наиболее сильно проявляется после 950-1050 °С, когда интенсифицируется процесс образования анортита. Значения указанных температур стабилизируются после 1100 °С, при этом температура начала деформации под нагрузкой составляет более 1300 °С.



**Рисунок 5 – Электронномикроскопические снимки стекла SAS, термообработанного в интервале температур 750-12500С**

Более детально структурные превращения, происходящие в стронцийалюмосиликатном стекле при его термообработке в интервале температур 750-1250<sup>0</sup>С, изучены по электронномикроскопическим фотографиям (рисунок 5), обработанным методами морфологического и фрактального анализов.

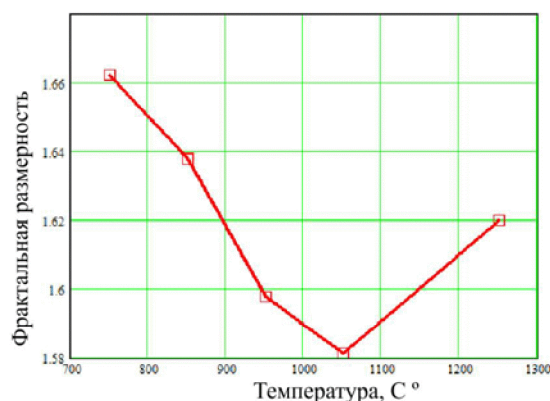
### **3. Компьютерные алгоритмы анализа электронномикроскопических изображений**

Согласно данным морфологического анализа микроликвация сопровождается химической дифференциацией стекла и образованием флуктуационных неоднородностей в его структуре (стеклофаза, обогащенная  $TiO_2$  и  $Al_2O_3$ ) со средним размером 0,0338 мкм. По мере увеличения температуры степень ликвации возрастает – появляются новые более мелкие области неоднородностей (стеклофаза, обогащенная SrO,  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ ), а средний размер неоднородностей в структуре стекла составляет 0,0231 мкм.

После повышения температуры до 950 °С протекает процесс кристаллизации тиалита и моноклинной формы стронциевого анортита. По характеру структуры на микрофотографии и результатам морфологического анализа можно заключить, что из каждой частицы ликвирующей фазы выкристаллизовывается несколько кристалликов меньшего размера – средний размер частиц резко сокращается на порядок и составляет 0,0042 мкм, а общее их количество увеличивается в 4 раза.

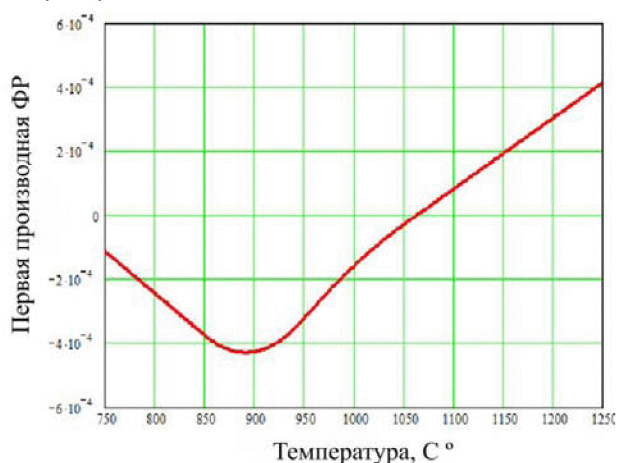
Большой интерес представляют данные фрактального анализа электронномикроскопических снимков стекла, в результате которого выявлена зависимость между изменением структуры материала и поведением средней фрактальной размерности (ФР). Более корректные значения фрактальных размерностей дал алгоритм Power Spectrum, который применяется для анализа стохастических фрактальных образований, которыми и являются ликвирующей и кристаллические фазы в структуре стекла. На рисунке 6 представлена зависимость ин-

тегральной фрактальной размерности микрофотографий стекла от температуры термической обработки.

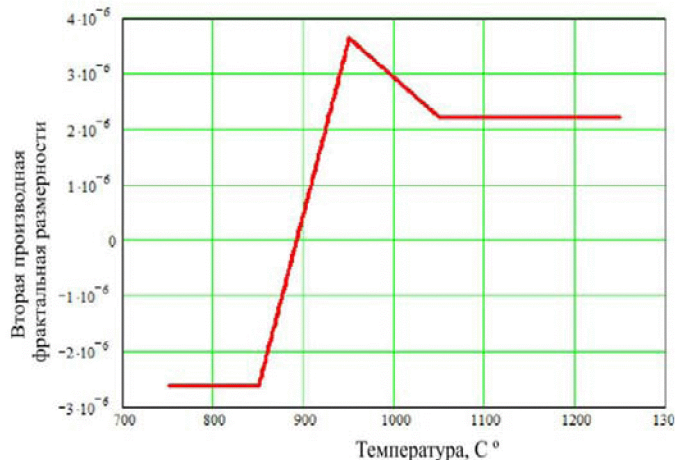


**Рисунок 6 – Изменение интегральной фрактальной размерности микрофотографий стекла от температуры**

Если рассматривать фрактальную размерность как меру заполнения материей пространства с визуально-геометрической точки зрения, то можно предположить, что снижение ФР на первых этапах термообработки свидетельствует о процессах перестройки структуры стекла – ликвации и кристаллизации, когда поверхность на микроснимках становится более хаотичней и разветвленной. По мере повышения температуры, когда процесс кристаллизации в значительной мере интенсифицируется и количество кристаллической фазы увеличивается, структура становится упорядоченной и геометрически правильной, о чем свидетельствует увеличение ФР [3, 4].



**Рисунок 7 – Первая производная фрактальной размерности**



**Рисунок 8 – Вторая производная фрактальной размерности**

Температурная зависимость мгновенной скорости изменения ФР (рисунок 7), которую характеризует первая производная ФР, имеет минимум при температуре 890-893 °С.

Это означает, что изменение структуры наиболее быстро протекает в указанном интервале температур и соответствует протеканию процессов ликвации и зарождению будущих кристаллических фаз, когда структура стекла наиболее разупорядоченная. Затем происходит резкий рост мгновенной скорости, что свидетельствует о протекании процессов кристаллизации и, как следствие, упорядочивании структуры материала.

О том, с каким ускорением происходит изменение структуры стекла, говорит вторая производная от ФР (рисунок 8).

Из графика видно, что в температурном интервале ликвации стекла процесс структурообразования протекает равноускоренно, в интервале 850-950 °С, когда начинается кристал-

лизация материала, он резко ускоряется, что также характеризует морфологический анализ, показывающий четырехкратное увеличение кристаллических частиц на микрофотографии стекла, термообработанного при температуре 950 °С. Далее до температуры 1050 °С ускорение процесса структурообразования несколько снижается, а затем вновь стабилизируется.



Рисунок 9 – Схема протекания ликвации и кристаллизации в стекле SAS

### 5. Выводы

Анализ проведенных исследований и литературных данных позволил составить схему процессов ликвации и кристаллизации для стекла состава № 6:

- переход титана в состояние с координационным числом, равным 6;
- образование алюмотитанатной стеклофазы (КЧ<sub>Al3+</sub>=6), обладающей высокой склонностью к кристаллизации, и стронцийалюмосиликатной стеклофазы (КЧ<sub>Al3+</sub>=4);
- кристаллизацией титалита и, далее, стронциевого анортита, максимальная интенсивность образования которого наблюдается в области температуры термообработки 1250 °С (рисунок 9).

### Литература

1. Уварова Н.Е. Радиопрозрачные стеклокристаллические материалы на основе алюмосиликатов / Сб. тезисов докладов V Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников, аспирантов и студентов старших курсов, М.: 2009.
2. Саркисов П.Д., Гращенков Д.В., Орлова Л.А., Уварова Н.Е., Попович Н.В. Современные достижения в области создания высокотемпературных радиопрозрачных материалов / Техника и технология силикатов. 2009. № 1.
3. Саркисов П.Д., Бутусов О.Б., Мешалкин В.П., Севастьянов В.Г., Галаев А.Б. Компьютерный метод анализа тесктуры нанокомпозитов на основе расчёта изолиний фрактальных размерностей / Теоретические основы химической технологии, 2010, том 44, № 6, с. 1-6.
4. Моделирование влияния морфологии пористой структуры карбида кремния на его физико-химические свойства. Бутусов О.Б., Галаев А.Б., Мешалкин В.П., Севастьянов В.Г., Гращенков Д.В. / Тезисы докладов XXV Международной Чугаевской Конференции по координационной химии, 2011, с. 364.