

УДК 666.266.51

М. В. Воропаева¹, Н. В. Голубев^{2*}, Е. С. Игнатьева², Е. С. Субботина², В. Н. Сигаев²

¹ ОАО «ОНПП «Технология» Государственный научный центр РФ, Обнинск, Россия, 249031, Обнинск, Калужской обл., Киевское шоссе, 15

² Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, 20

* e-mail: golubev_muctr@mail.ru

ИЗУЧЕНИЕ НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТЕКЛА КОРДИЕРИТОВОГО СОСТАВА

Аннотация

Синтезированы стекла кордиеритового состава с использованием в качестве нуклеатора TiO_2 . На начальных стадиях фазового разделения они кристаллизуются с образованием алюмотитаната и алюмосиликата магния. Скорости их выделения различны, что обусловлено разной подвижностью структурных элементов этих фаз. Процесс кристаллизации на указанных стадиях лимитируется алюмотитанатом магния, скорость формирования которого наименьшая. Полученные данные могут быть использованы для определения температуры нуклеации кордиеритовых ситаллов.

Ключевые слова: кордиеритовые ситаллы, фазовые превращения, TiO_2 , предкристаллизационная термообработка.

Кордиеритовые ситаллы широко используются в качестве радиопрозрачных материалов, применяемых при создании средств радиосопровождения летательных аппаратов авиационной и ракетно-космической техники, в наибольшей степени отвечая жестким условиям эксплуатации. Ситаллы этого класса имеют низкий ТКЛР, высокие термостойкость и стабильность механических, диэлектрических свойств в широком температурном интервале. Хотя исследованию стекол кордиеритового состава посвящено большое количество работ, до настоящего времени механизм фазового разделения и последовательность фазовых превращений в них остаются дискуссионными [1-8]. Противоречив также и выбор условий термообработки, в значительной степени определяющие фазовый состав и структуру получаемого материала, в частности, выбор температуры первой ступени, где велика скорость зарождения кристаллов и мала скорость их роста. Согласно предложенной методике [9] температуру нуклеации можно определить по графику зависимости $T_p' - T_p$ (T_p' – температура максимума экзотермического пика исходного стекла, T_p – температура максимума экзотермического пика термообработанного стекла) от температуры предварительной обработки стекла. Однако совместное выделение в стеклах кордиеритового состава как минимум двух фаз, участвующих в дальнейшем в образовании кордиерита [10], усложняет ее применение. В связи с этим представляет интерес определение состава первично выделяющихся фаз и хотя бы качественное сравнение скорости образования каждой из них с целью выявления лимитирующего фактора на начальных стадиях фазового разделения. Это позволит в дальнейшем применить вышеуказанную методику и оптимизировать режим получения кордиеритового ситалла.

Следует отметить, что разнообразие результатов, полученных при изучении кристаллизации

кордиеритовых стекол, обусловлено не только образованием значительного количества промежуточных фаз, предшествующих выделению кордиерита, но и низкими качеством и однородностью стекол, изготавливаемых в небольших объемах в лабораторных условиях. В данной работе представлены результаты исследований начальных стадий фазового разделения в стекле кордиеритового состава при добавлении в качестве нуклеатора TiO_2 . С целью устранения указанных недостатков нами использованы высокооднородные образцы стекла, полученного в ванной печи.

В качестве компонентов для варки стекол использовали кварцевый песок, глинозем, оксид магния и рутил марок ч. или х.ч. Стекла варили в ванной печи периодического действия, футерованной корундовым огнеупором. Температура варки составляла $1540 \pm 10^\circ C$. Плиты вырабатывали методом литья в форму на металлический стол, а затем отжигали при температуре вблизи T_g . Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили с использованием термоанализатора *STA-449* (Netzsch) для монолитов стекла массой ~ 20 мг в режиме равномерного подъема температуры со скоростью 5 и $10^\circ C/мин$ до $1000^\circ C$ в платиновых тиглях в токе аргона. В качестве эталонного образца использовался пустой тигель. Термообработку стекол проводили в печи *Vario 200* (Zubler) при поддержании температуры $\pm 2^\circ C$. Рентгенофазовый анализ (РФА) термообработанных стекол осуществляли на рентгеновском дифрактометре *D2 Phaser* (Bruker, CuK_α , никелевый фильтр) для порошка стекла дисперсностью ~ 40 мкм в интервале углов $2\theta = 10-70^\circ$. Идентификацию кристаллических фаз проводили путем сравнения относительных интенсивностей пиков кристаллических отражений на дифракционной кривой и соответствующих им межплоскостных расстояний данными электронного каталога дифрактограмм.

На рис. 1 представлены ДСК кривые, полученные при разной скорости нагрева стекла. Несимметричная форма пика на ДСК кривой при скорости нагрева 10°C/мин, указывает на протекание как минимум двух экзотермических процессов, которые происходят при близких температурах либо существенно отличаются по скорости. Уменьшение в

два раза скорости нагрева позволило повысить разрешение и зафиксировать низкотемпературный экзотермический эффект, обусловленный, очевидно, фазой, скорость образования которой меньше. При этом положение максимума температуры второго экзоэффекта практически не изменилось.

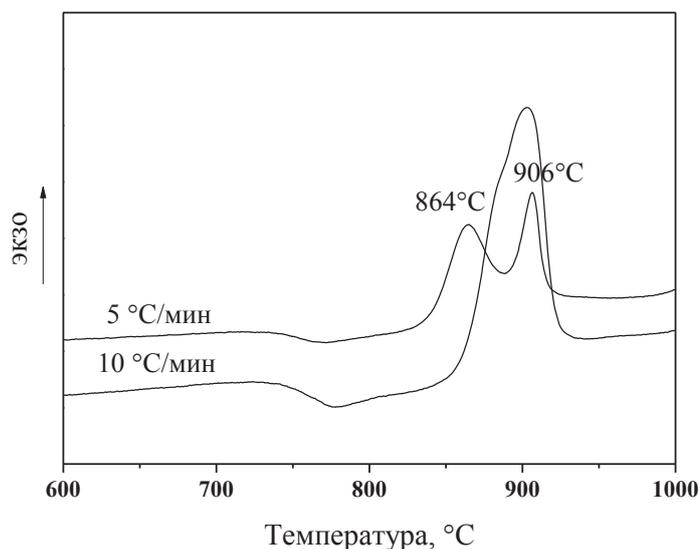


Рис. 1. ДСК кривые, полученные при разной скорости нагрева стекла

Прогрев стекол от комнатной до температуры максимума первого пика приводит к выделению преимущественно алюмотитаната магния (рис. 2). После выдержки в течение 15 мин при 864°C наблюдались рефлексы, которые по положению удовлетворительно согласуются с рефлексами алюмосиликата магния из электронного каталога дифрактограмм. Прогрев стекол до температуры максимума второго пика практически не менял вид рентгенограммы, за исключением увеличения

интенсивностей всех рефлексов. Важно отметить, что появление алюмосиликата магния сопровождалось небольшим ростом интенсивностей брэгговских отражений алюмотитаната магния. Это указывает на совместное и независимое выделение этих фаз, что соответствует имеющимся сведениям [10]. Кроме того, значительное различие в ширине брэгговских рефлексов свидетельствует о разной скорости образования вышеуказанных фаз, что подтверждается и данными ДСК.

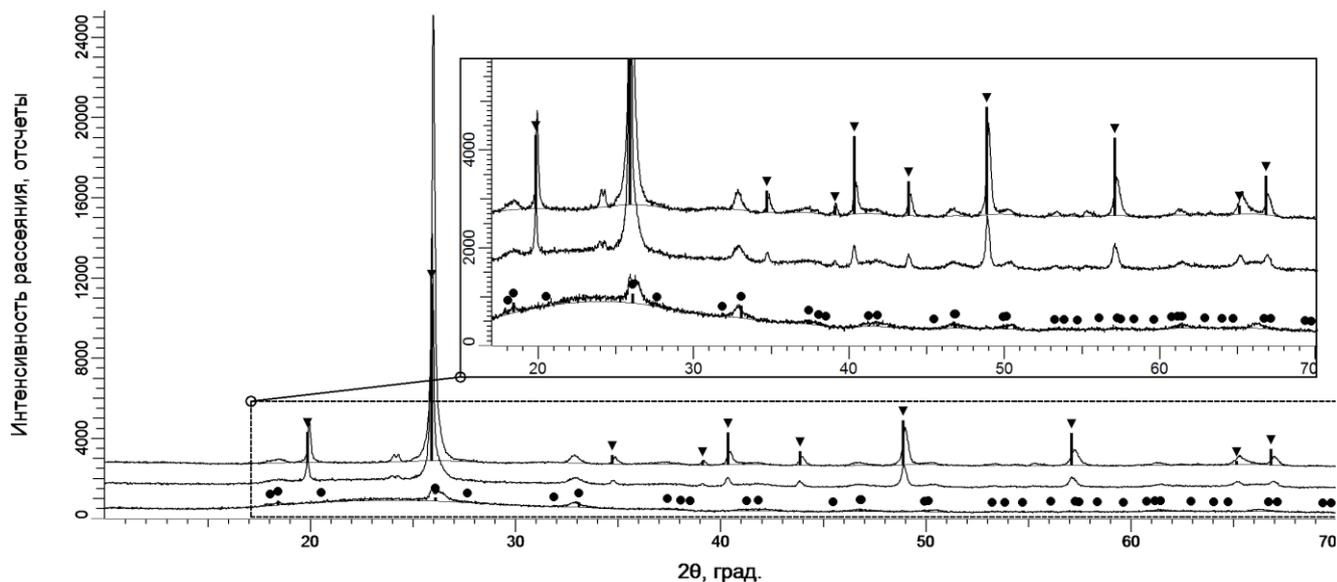


Рис. 2. Рентгенограммы стекол, обработанных со скоростью нагрева 5°C/мин от комнатной температуры до (снизу вверх): 864°C, 864°C (с выдержкой 15 мин) и 906°C.

● – алюмотитанат магния (№34-1062), ▼ – алюмосиликат магния (№27-0716)

Таким образом, в области температур первых двух экзотермических эффектов изученные стекла кристаллизуются с независимым выделением

алюмотитаната и алюмосиликата магния. Из-за разной подвижности структурных элементов фаз скорости их выпадения различны. Поскольку обе

указанные фазы участвуют в образовании кордиерита, выделение алюмотитаната магния, наиболее медленно формирующейся фазы, очевидно, лимитирует скорость кристаллизации стекол кордиеритового состава на начальных этапах.

Работа поддержана Министерством образования и науки РФ (гранты МК-1398.2014.3 и 14.Z50.31.0009).

Воропаева Марина Владимировна инженер-технолог 1 категории научно-исследовательской лаборатории ОАО «ОНИИП «Технология», Россия, Обнинск

Голубев Никита Владиславович к.х.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Игнатъева Елена Сергеевна к.х.н., ассистент кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Субботина Екатерина Сергеевна студент РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Сигаев Владимир Николаевич д.х.н., заведующий кафедрой химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Литература

1. Fokin V.M., Zanotto E.D. Surface and volume nucleation and growth in TiO₂ cordierite glasses // J. Non-Crystalline Solids. - 1999. - № 246. - P. 115-127.
2. Beall G.H., Pinckney L.R. Nanophase glass-ceramics // J. Amer. Ceram. Soc. - 1999. - V. 82. - P. 5-16.
3. Carl G., Höche T., Voigt B. Crystallisation behaviour of a MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂-ZrO₂-glass // Physics and Chemistry of Glasses. - 2002. - V. 43. - P. 256-258.
4. Wange P., Hoche T., Russel C. Microstructure-property relationship in high strength MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ glass-ceramics // J. Non-Cryst. Solids. - 2002. - V. 298. - P. 137-145.
5. Weaver D. T., Van Aken D.C., Smith J. D. The role of TiO₂ and composition in the devitrification of near-stoichiometric cordierite // Journal of Materials Science. - 2004. - V. 39. - P. 51-59.
6. Stoch L., Lelatto J. Mechanisms of crystal structure organization in magnesium aluminosilicate glass: HREM and analytical study // European Journal of Glass Science and Technology Part A. - 2008. - V. 48. - P. 183-188.
7. Guignard M., Cormier L., Montouillout V. Environment of titanium and aluminum in a magnesium aluminosilicate glass // Journal of Physics: Condensed Matter. - 2009. - V. 21. - P. 375107.
8. Guignard M., Cormier L., Montouillout V. Structural fluctuations and role of Ti as nucleating agent in an aluminosilicate glass // J. Non-Cryst. Solids. - 2010. - № 356. - P. 1368-1373.
9. Marotta A., Buri A., Branda F. Nucleation in glass and differential thermal analysis // Journal of materials science. - 1981. - V. 16. - P. 341-344.
10. W. Vogel. Glass chemistry. - Second edition. - Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1994. - 465 pp.

Voropaeva Marina Vladimirovna¹, Golubev Nikita Vladislavovich^{2}, Ignat'eva Elena Sergeevna², Subbotina Ekaterina Sergeevna², Vladimir Nikolaevich Sigaev²*

¹ State research center of Russian Federation OJSC "ORPE "Technology", Obninsk, Russia.

² D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

* e-mail: golubev_muctr@mail.ru

STUDY OF CORDIERITE GLASS AT THE INITIALE STAGE OF CRYSTALLIZATION

Abstract

Glasses near the cordierite composition were synthesized using TiO₂ as a nucleating agent. At the initial stage of crystallization the primary phases were established as magnesium alumotitanate and aluminosilicate. These phases have different formation rate due to different mobility of their structural units. At the initial stage the crystallization process was limited by magnesium alumotitanate which has the lowest rate of formation. Obtained data can be used to determine the temperature of cordierite glass nucleation.

Key words: cordierite glass-ceramics, phase transformations, TiO₂, precrystallization heat treatment.