

УДК 666.266.51

И. А. Северенков^{1*}, Е. Е. Строганова¹, Л.А. Орлова¹, М.В. Воропаева², Л.А. Алексеева²

¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1

² ОАО «ОНПП «Технология» Государственный научный центр Российской Федерации, Обнинск, Россия

249031 Обнинск, Калужской обл., Киевское шоссе, 15

* e-mail: ivan-severenkov@mail.ru

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КОРДИЕРИТОВЫХ СТЕКОЛ В ПРИСУТСТВИИ ОКСИДОВ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ

Аннотация

Исследовано влияние соотношения каталитических добавок оксидов титана и циркония на закономерности кристаллизации стекол кордиеритовой системы, предназначенных для изготовления радиопрозрачных деталей авиакосмических летательных аппаратов. Показано, что увеличение содержания оксида циркония приводит к росту температуры стеклования и начала деформации стекол, увеличению температуры начала кристаллизации и снижению величины коэффициента термического расширения стеклокристаллических материалов. Установлено влияние режима кристаллизации на последовательность формирования кристаллических фаз и обсуждены причины растрескивания стеклокристаллических материалов при увеличении содержания оксида циркония в их составе.

Ключевые слова: кордиеритовые стекла и стеклокристаллические материалы, фазовый состав, оксиды титана и циркония, шриланкит.

Разработка новых радиопрозрачных материалов с повышенной термостойкостью в кордиеритовой системе обусловлена развитием и ужесточением условий эксплуатации высокоскоростных летательных аппаратов. Большинство существующих промышленных ситаллов кордиеритовой системы, получено методом катализированной кристаллизации стекол с использованием оксида титана в качестве нуклеирующей добавки.

По мнению многих авторов, TiO_2 выполняет двойную функцию: способствует ликвации (катион высокого заряда) и, кроме того, выделяется в начальной стадии кристаллизации в форме рутила. Относительного каталитического действия ZrO_2 в стеклах кордиеритовой системы существуют противоречивые мнения. По одним данным [1], на начальной стадии происходит нуклеация и рост нанокристаллов ZrO_2 , которые появляются при температуре на несколько градусов выше Tg.

В той же системе, по данным [2], ZrO_2 способствует аморфному фазовому разделению с образованием областей, обогащенных оксидом циркония радиусом 45 Å. При использовании комбинированного катализатора кристаллизации TiO_2 и ZrO_2 в системе $LiO-Al_2O_3-SiO_2$ удалось существенно улучшить термические характеристики. Было установлено, что новая фаза $ZrTiO_4$ (шриланкит), возникающая при относительно низких температурах (700-750 °C), является центром кристаллизации последующих фаз.

Настоящее исследование посвящено изучению влияния состава катализатора на кристаллизацию и физико-химические свойства кордиеритовых стекол (составы с мас. %: SiO_2 44,65; Al_2O_3 30,37; MgO 12,03; TiO_2 7,95-12,95; ZrO_2 0-5).

Стекла сварены в лабораторных электрических печах в корундовых тиглях при температуре 1560 °C,

время выдержки 2-2,5 ч, $T_{отж}=670-680$ °C и выработаны в виде плиток.

Образцы для массовой кристаллизации размерами 25×5×5 мм были вырезаны алмазной пилой и обработаны на шлифовальном станке.

Кристаллизовали стекла в лабораторных электрических печах при температуре первой стадии 740 и 800 °C, время выдержки первой стадии 5, 15 и 25 часов. Вторая стадии 1 час при 1200 °C. Скорость подъема температуры 350 °C/час.

Для определения фазового состава использовали ДРОН-3М.

Определение температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) материалов проводили на горизонтальном высокотемпературном dilatометре DIL 402 PC фирмы «NETZSCH».

Плотность определяли с помощью аналитических весов Sartorius GC 803S-0CE с набором для гидростатического взвешивания.

При кристаллизации по режимам с разной длительностью первой стадии было установлено, что для составов, содержащих менее 3 мас.% оксида циркония, начиная с температуры 740 °C и продолжительности выдержки не менее 5 час, наблюдается синее окрашивание стекол. Интенсивность его растет с увеличением температуры первой стадии до 800 °C и длительности выдержки до 25 час. Это связано с переходом иона титана в степень окисления +3 и образованием совместного хромофорного комплекса с примесным ионом железа (II). Ситаллы, полученные из таких стекол, окрашены в серо-синий цвет. Увеличение длительности первой стадии приводит к укрупнению зерен, однако в целом их структура достаточно тонкая, а количество трещин минимально.

С увеличением содержания оксида циркония от 3 до 5 мас.% при температуре первой стадии

термообработки 800 °С наблюдается просветление – снижение интенсивности исходного желтого цвета стекол. Как правило, это связано с переходом иона титана (IV) в состав кристаллической фазы. Ситаллы, полученные на их основе в результате двустадийной термообработки окрашены в белый цвет, однако обладают более грубой структурой и содержат большое количество трещин.

Исследование фазового состава материалов после первой стадии термообработки не позволяет судить о наличии кристаллической фазы либо из-за ее отсутствия, либо из-за ее наноразмерности. Не выявлено формирования самостоятельной титансодержащей фазы для составов с низким содержанием оксида циркония.

В целом, интенсивность кристаллизации стекол с более высоким содержанием оксида циркония заметно увеличивается.

После двустадийной обработки фазовый состав материалов, содержащих менее 3 мас.% оксида циркония представлен: основными фазами α-кордиеритом (13-0294) и α-кристобалитом (82-0512) в соотношении 1 : 0,6 и сопутствующими – шпинелью (21-1152) и рутилом (21-1276).

После двустадийной обработки фазовый состав материалов, содержащих более 3 мас.% оксида циркония представлен: основными фазами α-кордиеритом и α-кристобалитом в соотношении 1 : 1 и сопутствующими – шпинелью, рутилом, титанатом алюминия (70-1434) и шриланкитом (34-0415).

Оценивая действие каталитических добавок в процессе кристаллизации кордиеритовых стекол можно сказать следующее: в присутствии оксида титана не наблюдается признаков фазового разделения, вплоть до температуры 850 °С. При этой температуре начинается кристаллизация твердого раствора со структурой α-кварца, предшественников выделения всех последующих фаз. В присутствии более 3 мас.% оксида циркония титан стабилизируется в степени окисления (IV) и частично кристаллизуется в виде рутила, а частично в виде шриланкина – титаната циркония, который выделяется в виде наночастиц уже при 850°С.

В отличие от стекол системы Li₂O-Al₂O₃-SiO₂, где выделение шриланкита в качестве зародыша кристаллизации способствует получению ситаллов с однородной тонкокристаллической структурой, в исследуемых нами материалах формируется более грубая структура, происходит их сильное растрескивание.

Обычно причиной растрескивания кордиеритовых ситаллов является увеличение содержания кристобалита, обладающего высоким коэффициентом термического расширения. По результатам рентгенофазового анализа в образцах с высоким содержанием оксида циркония выделяется больше кристобалита, чем в образцах только с оксидом титана. Кроме того, существует вероятность кристаллизации оксида циркония среди сопутствующих фаз. В этом случае в области температуры 1100°С происходит переход тетрагональной фазы в моноклинную сопровождаемый значительным изменением объема элементарной ячейки. Что и служит причиной растрескивания в системе с высоким содержанием оксида циркония.

Исследование кристаллизации сверху, то есть проведение дополнительной термообработки закристаллизованного материала в области температур 1200-1000°С показало, что содержание α-кристобалита увеличивается, за счет частичного разрушения α-кордиерита, из-за этого растрескивание образцов усиливается.

По-видимому, при кристаллизации стекол LiO-Al₂O₃-SiO₂ системы в присутствии комплексной добавки, оксиды титана и циркония на стадии зародышеобразования связываются в шриланкит и не присутствует в остаточной стеклофазе в виде самостоятельных кристаллических соединений, что и обеспечивает формирование тонкой структуры материала.

В целом, стеклокристаллические материалы, полученные на основе стекол содержащих свыше 3 мас.% ZrO₂ имеют более высокие термические – ТКЛР и температуру начала деформации, которая растет более чем на 50 °С (см. таблицу 1).

Таблица 1. Влияние содержания оксида циркония на характеристики кордиеритовых стекол и ситаллов

Содержание ZrO ₂ в ситалле %масс.	Характеристики стекол и ситаллов				
	d стекло кг/м ³	Tg стекла °С	ТКЛР стекла α · 10 ⁻⁷ C ⁰⁻¹	T _{н,д} ситалла °С	ТКЛР ситалла α · 10 ⁻⁷ C ⁰⁻¹
0	2740	755	46	1191	35,2
5	2800	783	45,3	1259	33,4

Дальнейшее исследование будет направлено на введение в состав кордиеритовых стекол оксидов титана и циркония в виде кристаллов шриланкита,

которое позволит уменьшить склонность материалов к разрушению, при сохранении повышенных термических характеристик.

Северенков Иван Александрович студент кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Строганова Елена Евгеньевна к.т.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов технологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Орлова Людмила Алексеевна к.т.н., главный специалист кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

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

Алексеева Людмила Александровна ведущий инженер научно-исследовательской лаборатории ОАО «ОНПП «Технология», Россия, Обнинск

Литература

1. Zdaniewski W. DTA and X-ray analysis study of nucleation and crystallization of MgO-Al₂O₃-SiO₂ glasses containing ZrO₂, TiO₂ and CeO₂ // J. Amer.ceram.Soc.-1975. V.- 58.- №5-6.- P.163-169.
2. Neilson G. //Discuss. Faraday Soc. -1970.- V.-50.- P. 145.

Severenkov Ivan Aleksandrovich^{1}, Stroganova Elena Evgenevna¹, Orlova Ludmila Alexeevna¹, Voropaeva Marina Vladimirovna², Alexeeva Ludmila Alexandrovna²*

¹ D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

² State research center of Russian Federation OJSC «ORPE«Technology», Obninsk, Russia.

* e-mail: ivan-severenkov@mail.ru

CORDIERITE GLASS CRYSTALLIZATION IN THE PRESENCE OF TITANIUM AND ZIRCONIUM OXIDES

Abstract

The influence of the ratio of catalytic additives of titanium and zirconium oxides on the crystallization process of cordierite glass intended for the manufacture of transparent aerospace parts aircraft. It is shown that the increase in the content of zirconium oxide leads to increased glass-transition temperature and the onset of strain glass, increasing the temperature of crystallization and reduce the magnitude of the coefficient of thermal expansion glass-ceramic materials. The influence of the crystallization conditions on the sequence of crystalline phases formation and the reasons for the cracking of glass-ceramic materials with increasing content of zirconium oxide in their composition have been determined.

Key words: cordierite glass and glass-ceramic materials, phase composition, titanium and zirconium oxides, srilankite.