

Н. М. Бобкова, О. Г. Городецкая

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЛАСТЕЙ ВЫПАДЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ В СИСТЕМЕ $\text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$

Это исследование имеет теоретический и практический интерес, восполняя в некоторой степени пробел, обусловленный отсутствием соответствующей фазовой диаграммы состояния системы, в связи с чем отсутствуют предпосылки для сознательно-го синтеза ситаллов с заданной кристаллической фазой на основе изучаемой системы.

В настоящем исследовании методом рентгенофазового анализа ориентировочно установлены области выпадения кристаллических фаз, образующихся в результате кристаллизации стекол исследуемой системы при определенной, одинаковой для всех образцов температуре.

Физико-химические и механические свойства силикатных материалов, получаемых путем кристаллизации стекол, определяются многочисленными факторами: степенью закристаллизованности, размером зерен, морфологией кристаллов и т. д. Определяющим фактором при этом является природа выпадающих кристаллических фаз [230]. В этой связи для разработки принципов получения ситаллов с оптимальными и воспроизводимыми свойствами очень важно исследование фазового состава в процессе кристаллизации. Фазовый состав и микроструктура определяют физико-химические свойства и в некоторой степени применимость синтезированных ситаллов.

В работе М. Старчевского [117] исследован фазовый состав продуктов кристаллизации и температуры плавления стронций-содержащих составов в тройной системе $\text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. В результате проведенного исследования установлено появление в системе $\text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ следующих тройных химических соединений $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$, плавящегося конгруентно при температуре 1765°C и $2\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, плавящегося инконгруентно при температуре 1705°C .

Исследование зависимости температуры плавления от состава при постоянном соотношении Al_2O_3 и SiO_2 позволило Старчевскому сделать вывод, что температуры плавления соединений в

исследуемой системе получают значительно выше температур плавления соединений в тройных системах, содержащих вместо SrO CaO или BaO. Было установлено, что повышение содержания Al_2O_3 при постоянном соотношении SrO:SiO₂ вызывает повышение температуры плавления и тем самым повышение огнеупорности, в то время как добавление SiO₂ к составам с постоянным соотношением SrO:Al₂O₃ вызывает понижение температуры плавления.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о потенциальной возможности использования составов системы SrO — Al₂O₃ — SiO₂ для синтеза огнеупорных и жаростойких изделий.

Выполненное в настоящей работе определение областей выпадения кристаллических фаз в четверной системе SrO — Al₂O₃ — TiO₂ — SiO₂ производилось с помощью рентгенофазового анализа образцов стекол, подвергнутых принудительной кристаллизации в течение 4 часов при температуре 1100°C. Температура 1100°C была выбрана по результатам ДТА, градиентной кристаллизации и находится в соответствии с интервалом интенсивной объемной кристаллизации для большинства составов.

Результаты исследования областей выпадения кристаллических фаз показаны на рис. 1.

Сопоставление областей выпадения фаз дает возможность выявить определенную закономерность в их расположении на диаграмме состояния. Так, идентично во всех сечениях расположена область выпадения силиката стронция и кремнеземистой фазы. Эти области примыкают к ребру SrO — SiO₂ тетраэдра SrO — Al₂O₃ — TiO₂ — SiO₂. Причем, выпадение кремнеземистой фазы наблюдается в составах с содержанием SiO₂ не менее 65—70 мол.%, а силиката стронция — в составах с содержанием SiO₂ порядка 45—65 мол.%. Исключение составляет разрез с 5 мол.% TiO₂ (см. рис. 1).

Выпадение рутила наблюдается в области составов с содержанием SrO и Al₂O₃ порядка 10—20 мол.% и относительно высоким содержанием SiO₂ порядка 50—70 мол.%

Экспериментальные данные по определению областей выпадения рутила позволили установить, что последние полностью совпадают с областями стекол, способных к ситаллизации.

Очевидно, выпадение рутила играет решающую роль в формировании мелкокристаллической структуры стекол системы SiO₂ — Al₂O₃ — TiO₂ — SrO вследствие активного влияния на кинетику процесса кристаллизации и кинетику формирования основных кристаллических фаз.

При наличии достаточно большого количества слабых катионов стронция, заведомо превышающих количество TiO₂ в исследуемых стеклах, титан связывается с последними, образуя титанат стронция SrTiO₃. Расположение областей выпадения SrTiO₃ (см. рис. 1) свидетельствует о том, что во всех сечениях

данной области количество SrO превышает количество TiO_2 . Исходя из этого, легко объяснима область выпадения $SrTiO_3$ в сечении с 5 мол.% TiO_2 , распространяющаяся по всему сечению

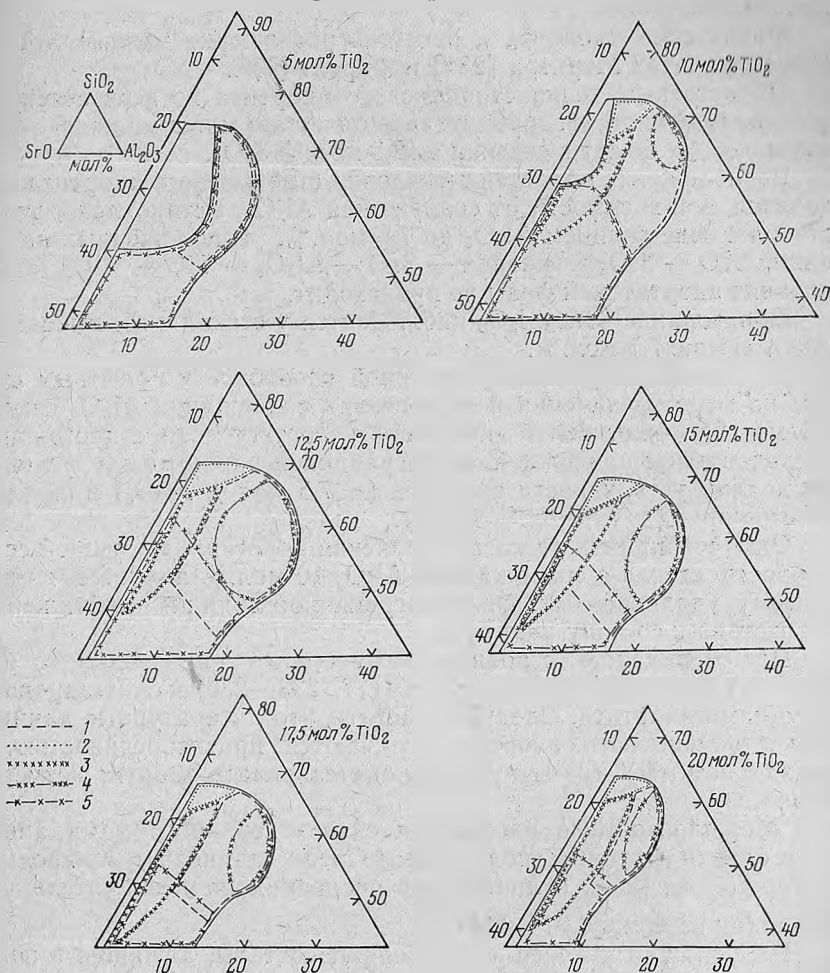


Рис. 1. Области выпадения кристаллических фаз в системе $SrO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$:

1—стронциевый анортит; 2—кремнеземистая фаза; 3—силикат стронция; 4—рутил; 5—титанат стронция.

кристаллизующихся стекол, включая составы с относительно невысоким содержанием SrO порядка 10—15 мол.%, где при отношении $SrO : TiO_2 > 2$ создаются благоприятные условия для образования $SrTiO_3$. Увеличение TiO_2 сдвигает область образования $SrTiO_3$ в сторону более высокого содержания SrO. Титан стронция $SrTiO_3$ проявляет свойства, аналогичные титанату бария

BaTiO_3 , используемому в сегнетоэлектриках. Поэтому составы стекол, дающих при кристаллизации SrTiO_3 , могут служить основой для разработки материалов с высокой диэлектрической проницаемостью.

Физические свойства и рентгенографические данные SrTiO_3 даны в работах Меркера [231] и Фарела [232].

Область выпадения стронциевого анортита во всех сечениях исследуемой системы сравнительно большая; максимальной величины она достигает в сечении с 12,5 мол. % TiO_2 .

Расположение областей выпадения стронциевого анортита находится в зависимости от содержания Al_2O_3 . Установлено, что у стекол с содержанием Al_2O_3 до 7,5 мол. %, расположенных вдоль линии $\text{SrO} - \text{SiO}_2$ тетраэдра — $\text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$, образование анортитовой фазы не происходит.

Образование $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ наблюдается у стекол с содержанием Al_2O_3 свыше 7,5 мол. %.

Увеличение кристаллизационной способности опытных стекол по мере увеличения в их составах содержания Al_2O_3 свыше 7,5 мол. % может быть объяснено в соответствии с настоящим исследованием прохождением пограничной линии между фазовыми полями устойчивости анортита ($< 7,5$ мол. % Al_2O_3) и силиката стронция ($> 7,5$ мол. % Al_2O_3).

Одной из причин резкого увеличения кристаллизационной способности стекол с содержанием Al_2O_3 10 мол. % является, по-видимому, удаление составов от пограничной линии и приближение их состава к составу анортита.

Идентификацию стронциевого анортита производили с помощью литературных источников [117, 233—236] и синтезированного нами анортита. Следует отметить, что литературные данные для стронциевого анортита отличаются противоречивостью, в связи с чем мы были вынуждены синтезировать анортит искусственно.

Межплоскостные расстояния синтезированного нами анортита близки к данным, полученным Сиражиддиновым, Арифовым и Тороповым [235], отличаясь от последних на незначительную величину порядка 0,01—0,02 Å.

Наибольший интерес представляют составы, лежащие в поле кристаллизации анортита и рутила, продукты кристаллизации которых представляют собой плотный, тонкодисперсный материал, не деформирующийся в процессе кристаллизации.

Судя по составу и свойствам кристаллических фаз, можно предполагать, что стеклокристаллические материалы на основе этих стекол будут обладать такими ценными свойствами, как терматуроустойчивость к деформации, сравнительно низкий по величине коэффициент термического расширения, а следовательно, и достаточно высокая термостойкость, жаропрочность, хорошие диэлектрические свойства (низкое значение $\text{tg } \delta$, относительная стабильность в широком температурном интервале).

Таким образом, данное исследование, выполненное с помощью рентгенофазового анализа, позволило ориентировочно установить области выпадения следующих кристаллических фаз: кремнеземистой фазы, силиката стронция, титаната стронция, рутила и стронциевого анортита.

Проведенное исследование подтверждает целесообразность проведения исследований по определению областей выпадения кристаллических фаз в тех многокомпонентных системах, для которых отсутствуют диаграммы состояния, что может оказать большую помощь в разработке материалов с заранее заданными свойствами.