

Л.А.Жунина, С.Е.Баранцева, В.Н.Дубовик,  
Л.Г.Гурвиц, З.Л.Журьяри, Т.В.Дубовик,  
В.М.Чебан

## К ВОПРОСУ О ВЗАИМОСВЯЗИ ФАЗОВОГО СОСТАВА И СВОЙСТВ СТРОНЦИЙСОДЕРЖАЩЕГО СИТАЛЛА

На основе проведенного нами комплексного исследования стеклообразования и кристаллизации в системе  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SrO-CaO}$  установлена возможность получения в ней стеклокристаллических материалов с определенными диэлектрическими, физико-механическими и термическими свойствами. Главными кристаллическими фазами в ситалле оптимального состава являются стронциевый анортит, титанаты кальция, стронция и рутил [1]. Определенное количественное соотношение их, достигаемое проведением соответствующих режимов термообработки, обуславливает наличие комплекса требуемых показателей свойств.

В процессе дальнейшего изучения оптимального ситалла, полученного в вышеуказанной системе, в частности его технологических и термических свойств, возникла необходимость его корректировки как добавками, улучшающими технологические характеристики, так и добавками, стабилизирующими термические и диэлектрические свойства в значительных температурном и частотном интервалах. Эффективными в этом плане добавками являются  $\text{MgO}$ ,  $\text{CeO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  [2].

Главным фактором, обеспечивающим получение материала с заданными свойствами, является фазовый состав материала. Исходя из проектирования состава и расчетного содержания окислов, установлено, что основными фазами, ответственными за диэлектрические свойства, являются титанаты стронция, кальция и рутил, а за термические - стронциевый анортит, поскольку он относится к классу тугоплавких соединений, на основе которых могут быть получены жаропрочные ситаллы [3-5].

В процессе исследования фазовых превращений, происходящих при термообработке стекла системы  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SrO-CaO}$ , названного нами С [1], установлены последовательность формирования и характер кристаллических фаз (рис. 1,а). Дифракционные максимумы свидетельствуют о наличии в ситалле стронциевого анортита гексагональной формы ( $\text{SA}_T$ ), титанатов стронция ( $\text{TS}$ ), кальция ( $\text{TC}$ ) и рутила ( $\text{R}$ ) [6]. Эти

же условные обозначения распространены на все последующие рисунки.

В высокотемпературной области наблюдаются перекристаллизация стронциевого анортита из гексагональной формы в триклинную ( $SA_T$ ) (стабильную) и значительное выделение рутила. Количество титанатов стронция и кальция невелико и продолжает оставаться приблизительно на одном уровне. Увеличение количества рутила (см. рис. 1, а) приводит к разрушению образцов в процессе кристаллизации. Кроме того, полученный ситалл С имеет относительно высокие показатели коэффициента линейного термического расширения, кривая температурной зависимости которого носит нелинейный, скачкообразный характер.

При изучении влияния добавок [2] было установлено, что оксид магния в небольших количествах оказывает весьма бла-

гоприятное влияние на технологические и термические свойства стекла и ситалла. Поэтому представляло определенный интерес исследование влияния  $MgO$  в более значительных количествах (до 10 мас.%) на фазообразование, его последовательность и комплекс свойств ситалла.

Исследования проводились на двух модификациях ситалла С: С-1 и С-2, которые отличались содержанием оксидов титана и стронция и содержали добавки  $ZrO_2$  и  $CeO_2$ .

На рис. 1, б, в приведены последовательность и интенсивность фазообразования при термообработке стекол С-1 и С-2, не содержащих  $MgO$ . Установлено, что в низкотемпературной области термообработки в обоих случаях начинается интенсивное формирование стронциевого анортита в гексагональной фор-

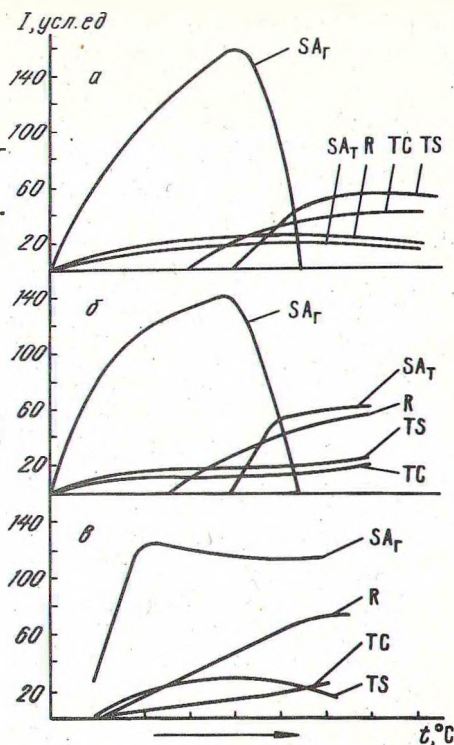


Рис. 1. Последовательность формирования кристаллических фаз в ситаллах С (а), С-1 (б) и С-2 (в) в зависимости от температуры термообработки.

ме, количество которого в ситалле С-1 (см. рис. 1, а) значительно уменьшается при повышении температуры термообработки в связи с его перекристаллизацией в стронциевый анортит триклинной модификации. Для состава С-1 характерно более раннее формирование рутила.

Исследование механизма кристаллизации стекла состава С-2 (см. рис. 1, в) показало, что начало кристаллизационного процесса сдвинуто в сторону более высоких температур. Формирование стронциевого анортита в гексагональной форме начинается при более высокой температуре, чем у состава С-1. Перекристаллизации его в триклинную форму не отмечено. Выделение титанатов кальция, стронция и рутила начинается одновременно, однако интенсивность и количество рутила несколько выше, чем для составов С и С-1 (см. рис. 1, а,б).

Значительные изменения в процессе фазообразования наблюдаются при введении оксида магния. На рис. 2 и 3 представлена зависимость фазового состава ситаллов С-1 и С-2 от содержания  $MgO$  в сочетании с результатами определения некоторых свойств (коэффициента линейного теплового расширения, плотности, диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь). Все образцы для определения фазового состава и свойств были обработаны по оптимальному режиму ситаллизации. На основании расшифровки дифрактограмм [6] установлены интенсивности кристаллических фаз; свойства определены по стандартным методикам.

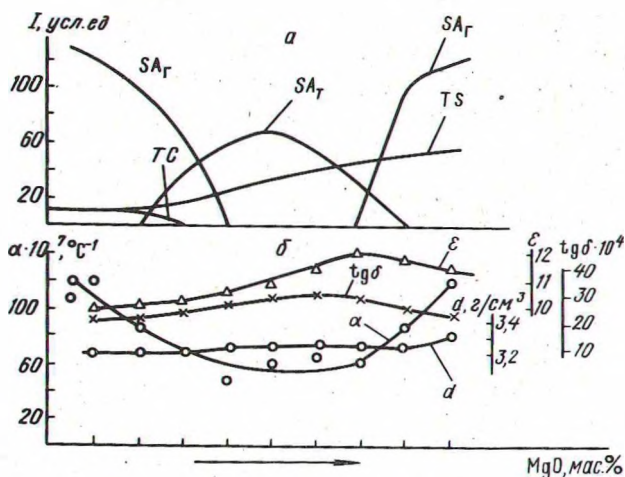


Рис. 2. Зависимость фазового состава (а) и свойств (б) ситалла С-1 от содержания  $MgO$ .

Как видно из рис. 2, при небольших и значительных концентрациях  $MgO$  главной кристаллической составляющей ситалла является стронциевый анортит в гексагональной форме. Имеется определенная область концентраций  $MgO$ , где стронциевый анортит представлен триклинной формой. Помимо стронциевого анортита, в кристаллической фазе ситалла, содержащего небольшие количества  $MgO$ , присутствует некоторое количество титанатов стронция и кальция, при значительном содержании  $MgO$  — только титанат стронция.

У состава С-2 (рис. 3, а) сохраняется принцип зависимости фазового состава от концентрации  $MgO$ , хотя и отмечаются несколько отличающаяся от состава С-1 интенсивность стронциевого анортита триклинной формы и концентрационная область  $MgO$ , способствующая его образованию. Интересным является тот факт, что в интервале формирования стронциевого анортита триклинной формы в ситалле С-2 интенсивность дифракционных максимумов титанатов стронция и кальция сводится к минимуму; при наличии же стронциевого анортита гексагональной формы возможно существование значительного количества других фаз.

Анализ изменения свойств (рис. 2, б и 3, б) показал, что в интервале формирования стронциевого анортита триклинной формы, особенно при максимуме его интенсивности, коэффициент

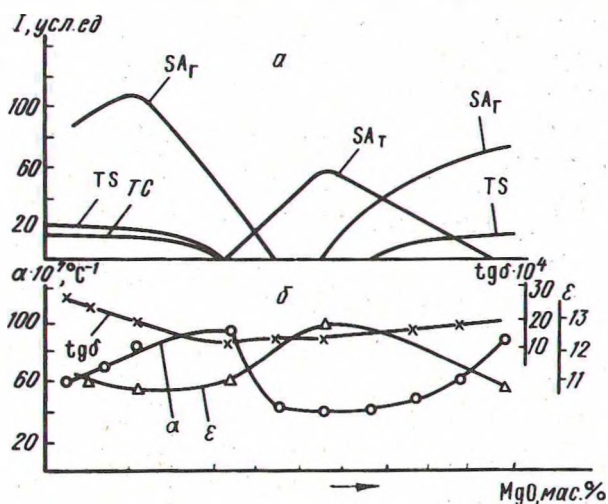


Рис. 3. Зависимость фазового состава (а) и свойств (б) ситалла С-2 от содержания  $MgO$ .

линейного термического расширения уменьшается в 2 раза. Ухудшения диэлектрических свойств не замечено.

Полученные нами данные о формировании стронциевого анортита в процессе кристаллизации стекла системы  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SrO-CaO}$  согласуются с работой К.А. Соррелла [7], в которой автор синтезировал путем реакций в твердых фазах стронциевый, бариевый и свинцовый полевые шпаты. Установлено, что формирование полево-шпатовых разновидностей происходит через образование метастабильных фаз, сходных с гексагональными, легко переходящими в устойчивые триклинные.

В результате проведенного исследования установлено, что для улучшения и стабилизации термических и диэлектрических свойств стронцийсодержащего ситалла целесообразно направить процесс минералообразования по пути формирования стронциевого анортита триклинной формы – более стабильного и жаропрочного, чем стронциевый анортит гексагональный. Это возможно за счет введения окислов, изменяющих поля кристаллизации минеральных фаз и условия их образования.

#### Л и т е р а т у р а

1. Жунина Л.А., Баранцева С.Е., Журавков Н.М. Изучение структурных превращений стронцийсодержащего стекла методом ИКС при термообработке. – В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1976, вып. 5, с. 63.
2. Жунина Л.А., Баранцева С.Е., Журавков Н.М. О влиянии некоторых добавок на диэлектрические свойства стекла  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SrO-CaO}$ . – В сб.: Производство и исследование стекла и силикатных материалов. Ярославль, 1976, вып. 5, с. 162.
3. Городецкая О.Г. Синтез и исследование стекол и ситаллов в системе  $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ . Автореф. канд. дис. Минск, 1972.
4. Катаева Г.В., Коновал Е.М. Влияние технологии получения жаропрочных стронцийсодержащих ситаллов на фазовый состав. – Труды ГИС. Стекло, М., 1975, вып. 2 с. 30.
5. Павлушкин М.Н. Стекла системы  $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$  и продукты их кристаллизации. – Тез. докл. к Всесоюз. совещанию "Исследование стеклообразных систем и синтез новых стекол на их основе", Минск, 1971, с. 245.
6. Index to the x-ray Powder data Tille, – ASTM, 1962.
7. Sorrell C.A. The amer. mineralog., 47,3/4, 1962, 291.