

Научная статья
УДК 544.016
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.004

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В СИСТЕМЕ $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

**Екатерина Александровна Балабанова¹, Наталья Геральдовна Тюрнина²,
Зоя Геральдовна Тюрнина³, Ирина Георгиевна Полякова⁴**

¹⁻⁴Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (ИХС РАН), Санкт-Петербург, Россия

¹balabanova.e.a@yandex.ru_0000-0003-1784-7542

²turnina.ng@iscras.ru, 0000-0001-9410-8917

³turnina.zg@iscras.ru, 0000-0003-3134-7309

⁴ira_pp@list.ru, Scopus ID 57192396310

Аннотация

В системе $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ методом твердофазового синтеза синтезировано пять образцов. Степень взаимодействия исходных реагентов в процессе синтеза контролировалось с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3М с использованием CuK_α -излучения. Идентификация кристаллических фаз проводилась с помощью базы данных порошковой дифрактометрии PDF-2. В исследованных образцах были идентифицированы следующие кристаллические фазы: $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, SrAl_2O_4 , Sr_2SiO_4 , SrSiO_3 и $\text{Sr}_6\text{Al}_{18}\text{Si}_2\text{O}_{37}$.

Приведены результаты исследования физико-химических и механических свойств образцов, синтезированных в системе $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Определены значения температурного коэффициента линейного расширения, плотности, температуры плавления, модуля Юнга. Значения полученных характеристик керамических образцов делают их перспективными для авиационно-космической техники и электроники.

Ключевые слова:

алюмосиликаты стронция, РФА, ТКЛР, плотность, модуль Юнга, температура плавления, фазообразование, СЭМ

Благодарности:

работа выполнена в рамках государственного задания на НИР ИХС РАН (№ 1023032900385-8-1.4.3), субсидия Минобрнауки РФ.

Финансирование:

государственное задание НИР ИХС РАН (№ 1023032900385-8-1.4.3), субсидия Минобрнауки РФ.

Для цитирования:

Синтез и исследование процессов фазообразования, физико-химических и механических свойств в системе $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ / Е. А. Балабанова [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 29–34. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.004.

Original article

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF PHASE FORMATION PROCESSES, PHYSICO-CHEMICAL AND MECHANICAL PROPERTIES IN THE $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ SYSTEM

Ekaterina A. Balabanova¹, Natalia G. Tyurnina², Zoya G. Tyurnina³, Irina G. Polyakova⁴

¹⁻⁴I. V. Grebenshchikov Institute of Chemistry of Silicates of RAS (ICS RAS), Saint Petersburg, Russia

¹balabanova.e.a@yandex.ru_0000-0003-1784-7542

²turnina.ng@iscras.ru, 0000-0001-9410-8917

³turnina.zg@iscras.ru, 0000-0003-3134-7309

⁴ira_pp@list.ru, Scopus ID 57192396310

Abstract

In the $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system, 5 samples were synthesized by solid-phase synthesis. The degree of interaction of the initial reagents in the synthesis process was controlled using X-ray phase analysis on a DRON-3M diffractometer using CuK_α radiation. The crystal phases were identified using the PDF-2 powder diffractometry database. The following crystalline phases were identified in the samples: $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$; $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$; SrAl_2O_4 ; Sr_2SiO_4 ; SrSiO_3 ; $\text{Sr}_6\text{Al}_{18}\text{Si}_2\text{O}_{37}$. The results of a study of the physico-chemical and mechanical properties of samples synthesized in the $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system are presented. The temperature coefficients of linear expansion, values of densities, melting temperatures, and Young's modulus are determined. The obtained characteristics of ceramic samples make them promising for aerospace engineering and electronics.

Keywords:

strontium aluminosilicates, X-ray phase analysis, temperature coefficients of linear expansion, density, Young's modulus, melting points, phase formation, SEM

Acknowledgments:

the work was performed within the framework of the state assignment for research and Development of the ICS RAS (No. 1023032900385-8-1.4.3), subsidized by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation.

Funding:

state assignment for research and Development of the ICS RAS (No. 1023032900385-8-1.4.3), a subsidy from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation.

For citation:

Synthesis and investigation of phase formation processes, physico-chemical and mechanical properties in the $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system / E. A. Balabanova [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 29–34. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.004.

Введение

При разработке керамических материалов с полезными свойствами необходимо учитывать характеристики и особенности соединений, которые определяют фазовый состав керамики. Керамические материалы на основе системы $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (SAS) представляют значительный интерес, поскольку характеризуются одновременно хорошими диэлектрическими свойствами и повышенной термостойкостью при сравнительно низкой плотности. Стронциевый полево шпат $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ представляет особый интерес для разработки радиопрозрачных керамических материалов в связи с его высокой температурой плавления, низким коэффициентом термического расширения, а также благодаря низким значениям диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в широком температурном и частотном диапазоне [1–4].

Исследования системы SAS [5–7] показали, что в ней существуют следующие трёхкомпонентные соединения: $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ и $\text{Sr}_6\text{Al}_{18}\text{Si}_2\text{O}_{37}$. Изучение свойств керамик на основе этих соединений в системе SAS позволит расширить научные знания и потенциал применения в различных областях, включая разработку новых керамических материалов, в том числе радиопрозрачных.

Целью данной работы являлся синтез образцов, исследование процессов фазообразования, а также изучение физико-химических и механических свойств соединений в системе $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Результаты исследований

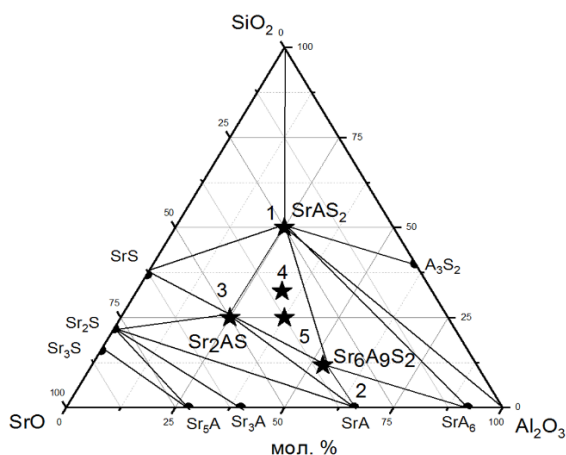


Рис. 1. Диаграмма треугольников сосуществоющих фаз системы $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ в субсолидусной области при температуре 1350 °C [5], ★ — синтезированные образцы

В данной работе методом твердофазового синтеза (ТФС) при температуре 1250 °C и изотермической выдержке в течение 12 и 24 ч в системе SAS было синтезировано пять образцов со стехиометрией, отвечающей тройным соединениям в бариевой и стронциевой алюмосиликатных системах; взяты в следующих соотношениях $\text{SrO:Al}_2\text{O}_3\text{:SiO}_2$: 1:1:2; 6:9:2; 2:1:1; 1:1:1; 3:3:2. Химический состав образцов приведён на рис. 1 и в таблице.

Идентификация кристаллических фаз (рис. 2 и табл.) синтезированных образцов проводилась методом рентгенофазового анализа (РФА), при помощи базы данных порошковой дифрактометрии PDF-2. Оценка количественного состава была выполнена методом Ритвельда с помощью программы RietToTensor [8].

Термообработка и повторное прокаливание при температуре 1250 °C в течение 12 ч не привели к изменениям в качественном фазовом составе, а количественный состав изменился менее чем

на 5 %. Таким образом, указанной температуры и времени недостаточно для получения монофазных образцов, отвечающих стехиометрии $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (3) и $\text{Sr}_6\text{Al}_{18}\text{Si}_2\text{O}_{37}$ (2). Образцы 4 и 5 также не достигают равновесного состава, согласно триангуляции [5]. Только для образца 1 результаты РФА показывают образования однофазного образца, отвечающего стехиометрии $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

Качественный и количественный состав керамических образцов,
синтезированных при температуре 1250 °С в течение 12 и 24 ч в системе SAS

№ п/п	Химический состав по синтезу (при выдержке 12 ч), мол. %			Качественный анализ	Количественный анализ	Качественный анализ	Количественный анализ
	SrO	Al ₂ O ₃	SiO ₂				
				12 ч		24 ч	
1	25 (25,30)	25 (22,47)	50 (52,24)	SrAl ₂ Si ₂ O ₈	100	SrAl ₂ Si ₂ O ₈	100
2	35,3 (36,03)	52,93 (50,61)	11,77 (13,36)	Sr ₆ Al ₁₈ Si ₂ O ₃₇	19	Sr ₆ Al ₁₈ Si ₂ O ₃₇	31
				SrAl ₂ O ₄	65	SrAl ₂ O ₄	58
				SrSiO ₃	16	SrSiO ₃	11
3	50 (48,65)	25 (24,36)	25 (27,00)	SrAl ₂ O ₄	53	SrAl ₂ O ₄	43
				SrSiO ₃	26	SrSiO ₃	43
				Sr ₂ SiO ₄	21	Sr ₂ SiO ₄	14
4	33,3 (32,92)	33,3 (31,70)	33,34 (35,37)	SrSiO ₃	29	SrSiO ₃	29
				SrAl ₂ Si ₂ O ₈	64	SrAl ₂ Si ₂ O ₈	58
				Sr ₂ Al ₂ SiO ₇	7	Sr ₂ Al ₂ SiO ₇	13
5	37,5 (38,18)	37,5 (33,86)	25 (27,96)	SrAl ₂ O ₄	52	SrAl ₂ O ₄	42
				SrSiO ₃	38	SrSiO ₃	30
				Sr ₂ Al ₂ SiO ₇	10	Sr ₂ Al ₂ SiO ₇	28

Примечание. В скобках указаны данные по анализу.

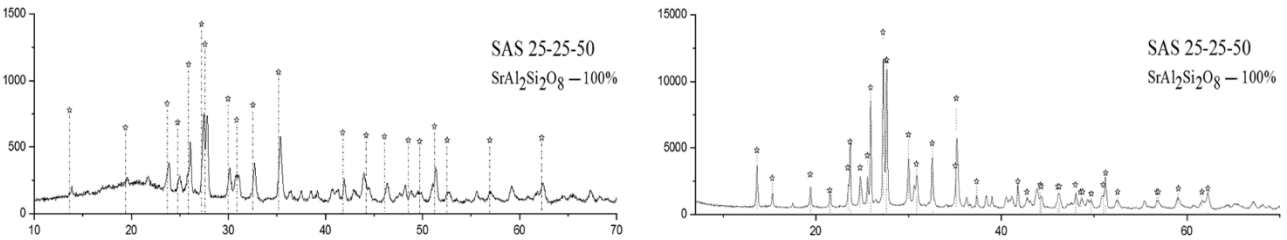


Рис. 2. Дифрактограммы образца 1, обработанного при температуре 1250 °С
в течение 12 (слева) и 24 ч (справа) в системе SAS

Элементный состав образцов и равномерность распределения компонентов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии с использованием сканирующего электронного микроскопа Melytec SM-32, оснащённого рентгеновским энергодисперсионным спектрометром (EDS) — Oxford Instruments. Для снятия наведённого заряда на исследуемую поверхность образцов осаждали тонкий слой углерода.

В настоящей работе были получены значения физико-химических и механических свойств синтезированных образцов при температуре 1250 °С в течение 12 ч, а именно температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), открытая пористость, плотность, модуль Юнга,

температура плавления. Плотность образцов — в интервале от 2,747 до 3,397 г/см³, значения модуля Юнга — от 22 до 50 ГПа. Температура плавления образцов находится в интервале от 1564 до 1647 °С, коэффициент термического расширения — в пределах от $5,37 \cdot 10^{-6}$ до $10,55 \cdot 10^{-6}$ для рассматриваемых керамических образцов. Открытая пористость образцов получена от 25 до 36 %.

Анализ морфологии поверхности керамических образцов с использованием изображений, полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии (рис. 3, 4), термообработанных при 1250 °С в течение 12 и 24 ч, свидетельствует о том, что заметные различия в размерах частиц отсутствуют. Наблюдается сравнительно похожий рельеф поверхности, характеризующийся выраженными порами (что отображается как тёмные области на изображении).

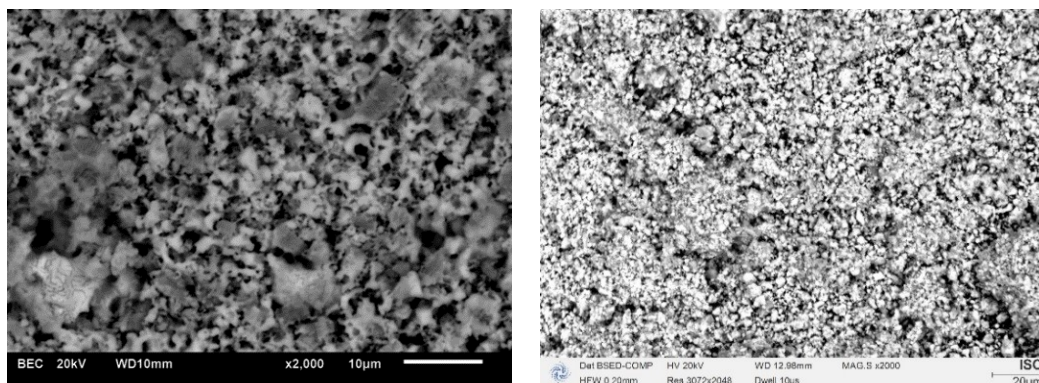


Рис. 3. СЭМ-изображение образца 2, обработанного при температуре 1250 °С в течение 12 (слева) и 24 ч (справа)

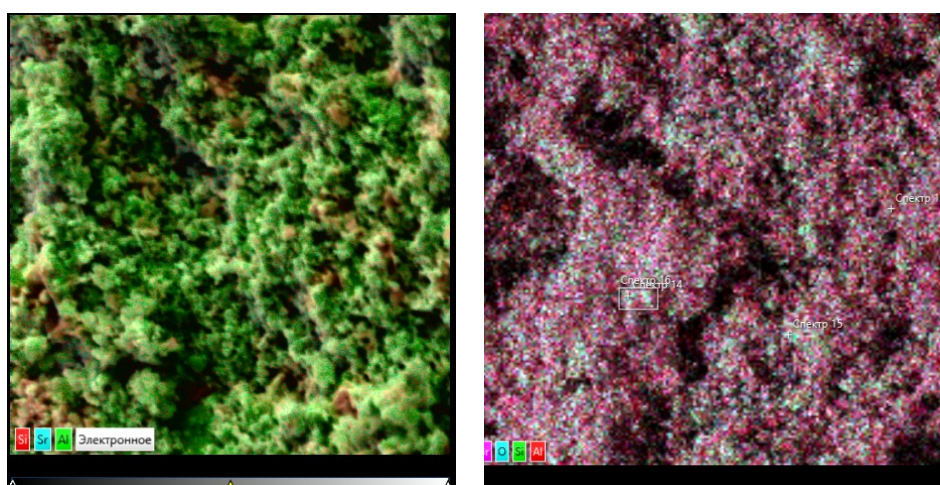


Рис. 4. Распределение элементов по данным ЭДС образца 2, обработанного при температуре 1250 °С в течение 12 (слева) и 24 ч (справа)

Полученные значения температур ликвидуса образцов в данной исследовательской работе соответствуют указанным значениям температур плавления в источнике [9]. Исследования, посвящённые ТКЛР в изученном диапазоне концентраций в системе $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, слабо представлены в литературе. Для образца 4 этот показатель согласуется с результатами работы [10].

В ходе работы установлено, что плотность образцов варьируется от 2,747 до 3,397 г/см³. Модуль Юнга находится в пределах от 22 до 50 ГПа, температура плавления образцов — в интервале от 1564 до 1647 °С. Коэффициент термического расширения колеблется от $5,37 \cdot 10^{-6}$ до $10,55 \cdot 10^{-6}$ для рассматриваемых керамических образцов. Открытая пористость образцов — от 25 до 36 %.

Выводы

Данные РФА (см. рис. 2) свидетельствуют об образовании в синтезированных образцах кристаллических фаз, удовлетворительно соответствующих триангуляции, представленной в работе [5]. Изучены физико-химические и механические свойства керамических образцов системы $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, такие как модуль Юнга, плотность, температура плавления, ТКЛР, пористость. Полученные значения физико-химических характеристик свидетельствуют о потенциальной возможности использования исследованных керамик в качестве функциональных материалов в авиационно-космической техники и электроники.

Дальнейшие исследования будут направлены на изучение диэлектрических свойств в системе $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, а также на оптимизацию технологии синтеза стеклообразных и керамических материалов исследуемых систем для понижения температуры синтеза и снижения пористости образцов керамики.

Список источников

1. Технологические аспекты создания радиопрозрачных стеклокристаллических материалов на основе высокотемпературных алюмосиликатных систем (обзор) / А. С. Чайникова [и др.] // Труды ВИАМ. 2015. № 11. С. 24–37.
2. Перспективные радиопрозрачные керамические материалы для ракетной и космической техники / Г. В. Лисачук [и др.] // Вестник НТУ. Серия: Химия, химическая технология и экология. 2014. № 28. С. 72–79.
3. Structure of the $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system (review) / G. N. Shabanova [et al.] // Glass and Ceramics. 2003. Vol. 60, No. 1–2. P. 43–46.
4. Ceramic radiotransparent materials on the basis of $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ and $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ systems / G. V. Lisachuk [et al.] // J. Silicate Based Composite Mater. 2015. Vol. 67, No. 1. P. 20–23.
5. Тройные системы. Вып. 3. / В. Р. Барзаковский [и др.] // Диаграммы состояния силикатных систем: справочник. Л.: Наука, 1972. 448 с.
6. Shukla A. Development of a critically evaluated thermodynamic database for the systems containing alkaline-earth oxides. Montreal, 2012. 349 p.
7. Dear P. S. Sub-Liquidus Equilibria for the Ternary System $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // Bull. Virginia Polytechnic Institute. 1957. Vol. 50, No. 11. P. 3–13.
8. Rietveld to tensor: program for processing powder X-Ray diffraction data under variable conditions / R. S. Bubnova [et al.] // Glass Physics and Chemistry. 2018. Vol. 44. P. 33–40. 10.1134/S1087659618010054.
9. Starczewski M. Treatise on solid-state reactions in the ternary system $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // Zeszyty naukowe Politechniki Śląskiej: Chemia. 1964. Vol. 22. S. 5–75.
10. Космическая техника / Г. В. Лисачук [и др.] // Ракетное вооружение. 2015. Т. 74, № 3.

References

1. Chainikova A. S., Vaganova M. L., Schegoleva N. E., Lebedeva Y. E. Tekhnologicheskie aspekty sozdaniya radioprozrachnykh steklokristallicheskih materialov na osnove vysokotemperaturnykh alyumosilikatnykh sistem (obzor) [Technological aspects of the creation of radio-transparent glass-crystal materials based on high-temperature aluminosilicate systems (review)]. *Trudy VIAM* [Works of VIAM], 2015, No. 11, pp. 24–37. (In Russ.).
2. Lisachuk G. V., Krivobok R. V., Zakharov A. V., Fedorenko E. Y., Trusova Y. D. Perspektivnye radioprozrachnye keramicheskie materialy dlya raketnoj i kosmicheskoy tekhniki [Promising radio-transparent ceramic materials for rocket and space technology]. *Vestnik NTU. Seriya: Himiya, himicheskaya tekhnologiya i ekologiya* [Bulletin of NTU. Series: Chemistry, Chemical Technology and Ecology], 2014, No. 28, pp. 72–79. (In Russ.).
3. Shabanova G. N., Taranenkova V. V., Korogodskaya A. N., Kristich E. V. Structure of the $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system (review). *Glass and Ceramics*, 2003, Vol. 60, No. 1–2, pp. 43–46.

4. Lisachuk G. V., Kryvobok R. V., Fedorenko E. Y., Zakharov A. V. Ceramic radiotransparent materials on the basis of BaO-Al₂O₃-SiO₂ and SrO-Al₂O₃-SiO₂ systems. *J. Silicate Based Composite Mater.*, 2015, Vol. 67, No. 1, pp. 20–23.
5. Barzakovskij V. P., Bojkova A. I., Kurceva N. N., Lapin V. V., Toropov N. A. *Diagrammy sostoyaniya silikatnyh sistem: Trojnye sistemy* [Diagrams of the state of silicate systems: Triple systems]. Leningrad, Nauka, 1972, Vyp. 3, 448 p.
6. Shukla A. Development of a critically evaluated thermodynamic database for the systems containing alkaline-earth oxides. Montreal, 2012, 349 p.
7. Dear P. S. Sub-Liquidus Equilibria for the Ternary System SrO-Al₂O₃-SiO₂. *Bull. Virginia Polytechnic Institute*, 1957, Vol. 50, No. 11, pp. 3–13.
8. Bubnova R., Firsova V., Volkov S., Filatov S. Rietveld To Tensor: Program for Processing Powder X-Ray Diffraction Data under Variable Conditions. *Glass Physics and Chemistry*, 2018, Vol. 44, pp. 33–40. 10.1134/S1087659618010054.
9. Starczewski M. Treatise on solid-state reactions in the ternary system SrO-Al₂O₃-SiO₂. *Zeszyty naukowe Politechniki Śląskiej: Chemia*, 1964, Vol. 22, pp. 5–75.
10. Lisachuk G. V., Krivobok R. V., Zakharov A. V., Fedorenko Ye. Yu., Prytkina M. S., Ryabinin A. V. Kosmicheskaya tekhnika [Space technology]. *Raketnoye vooruzheniye* [Missile armament], 2015, Vol. 74, No. 3. (In Russ.).

Информация об авторах

Е. А. Балабанова — аспирант, младший научный сотрудник;

Н. Г. Тюрнина — кандидат химических наук, заместитель директора по научной работе;

З. Г. Тюрнина — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;

И. Г. Полякова — старший научный сотрудник.

Information about the authors

E. A. Balabanova — Graduate Student, Researcher;

N. G. Tyurnina — PhD (Chemistry), Associate Director;

Z. G. Tyurnina — PhD (Chemistry), Researcher.

I. G. Polyakova — Researcher.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.

The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.