

Научная статья

УДК 544.016

doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.004

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ 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**

¹⁻⁴Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени
Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН, г. Санкт-Петербург, Россия

¹balabanova.e.a@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1784-7542>

²turnina.ng@iscras.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9410-8917>

³turnina.zg@iscras.ru, <http://orcid.org/0000-0003-3134-7309>

⁴ira_pp@list.ru, Scopus ID 57192396310

Аннотация

В системе $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ синтезировано методом твердофазового синтеза 14 образцов. Степень взаимодействия исходных реагентов в процессе синтеза контролировалась 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 образцах были идентифицированы следующие кристаллические фазы: $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$; $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$; $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$; SrAl_2O_4 ; Sr_2SiO_4 ; $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$; $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$; Sr_3SiO_5 ; $\text{Sr}_6\text{Al}_{18}\text{Si}_2\text{O}_{37}$; Al_2O_3 .

Приведены результаты исследования физико-химических и механических свойств образцов синтезированных в системе $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Определены температурные коэффициенты линейного расширения, значения плотностей, температур плавления, модуля Юнга. Значения полученных характеристик в синтезированных образцах делают их перспективными для использования в качестве материалов широкого технического назначения.

Ключевые слова:

алюмосиликаты стронция, РФА, ТКЛР, плотность, модуль Юнга, температуры плавления

Финансирование:

работа выполнена в рамках государственного задания на НИР ИХС РАН (№ 0081-2022-0005), субсидия Минобрнауки России.

Для цитирования:

Синтез и исследование физико-химических и механических свойств в системе $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ /
Е. А. Балабанова, Н. Г. Тюрнина, З. Г. Тюрнина, И. Г. Полякова // Труды Кольского научного центра РАН.
Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 27–32. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.004.

Original article

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF 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

¹⁻⁴Federal State Budgetary Institution of Institute of Chemistry of Silicates. I.V. Grebenshchikov of the RAS
(ICS RAS), St. 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

14 samples were prepared in the $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system by solid-phase synthesis. The degree of interaction of the initial reagents during the synthesis was controlled by X-ray phase analysis on a DRON-3M diffractometer using CuK_α radiation. The identification of crystalline phases was carried out using the PDF-2 powder diffractometry database. The following crystalline phases were identified in the samples: $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$; $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$; $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$; SrAl_2O_4 ; Sr_2SiO_4 ; $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$; $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$; Sr_3SiO_5 ; $\text{Sr}_6\text{Al}_{18}\text{Si}_2\text{O}_{37}$; Al_2O_3 .

The results of a study of the physicochemical and mechanical properties of samples synthesized in $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system are presented. The temperature coefficients of linear expansion, the values of densities, melting temperatures, and Young's modul were determined. The values of the characteristics obtained for the samples under investigation make them promising for use as materials for a wide range of technical applications.

Keywords:

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

Funding:

The work was carried out within the framework of the state task for research in Institute of Silicate Chemistry, Russian Academy of Sciences (No. 0081-2022-0005), subsidy of the Ministry of Education and Science of Russia.

For citation:

Synthesis and investigation of physico-chemical and mechanical properties in the $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system / E. A. Balabanova, N. G. Tyurnina, Z. G. Tyurnina, I. G. Polyakova // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 27–32. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.004.

Введение

Фундамент развития техники составляет знания о свойствах материалов. В последние несколько лет существенно возросло количество изучаемых материалов, представляющих большой интерес в области разработки новых материалов. Эти работы включают как фундаментальные, так и прикладные исследования. Наибольшие усилия сосредоточены в области фундаментальных исследованиях.

Разработка новых прогрессивных материалов, которые обладают специфическими физико-химическими, механическими, термическими, электрическими свойствами, предопределяет возможность совершенствования конструкций различных изделий широкого технического профиля, а также повышению их характеристик. Конструкционные материалы в процессе эксплуатации могут подвергаться воздействию экстремально высоких температур [1].

Материалы на основе систем $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (SAS), обладающие высокими температурами плавления, повышенной термостойкостью, высокой механической прочностью [2–4], являются перспективной областью исследования.

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

Результаты исследований

В данной работе методом твердофазового синтеза (ТФС) в системе SAS было синтезировано 14 образцов, часть составов которых лежат на секущей через соединение $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (муллит), а остальные (№ 10–14) имеют стехиометрию, отвечающую тройным соединениям в бариевой и стронциевой алюмосиликатных системах, взятых по соотношениям $\text{SrO:Al}_2\text{O}_3\text{:SiO}_2$: 1:1:2; 6:9:2; 2:1:1; 1:1:1; 3:3:2, фазовой диаграммы системы $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [5], химический состав которых представлен на рис. 1 и в табл. В качестве исходных реагентов использовали SrCO_3 , Al_2O_3 и SiO_2 марок «чда». Для гомогенизации навеска с исходными реагентами перетиралась в планетарной шаровой мельнице Retsch PM 100 в течение 30 мин со скоростью 350 об/мин и спрессовывалась в таблетки диаметром 1 см на гидравлическом прессе при давлении в 4 т. Спрессованные образцы обжигались в муфельной печи Naberthem Top 16/R в корундовых тиглях при температуре 1250 °C в течение 12 ч. Идентификация кристаллических фаз в синтезированных образцах проводилась методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3, с помощью базы данных порошковой дифрактометрии PDF-2.

Данные РФА (см. табл.) свидетельствуют об образовании в синтезированных образцах кристаллических фаз, удовлетворительно соответствующих триангуляции, представленной в работе [5]. Исключением являются образцы 8 и 12, в которых зафиксировано кристаллическое соединение $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$, отсутствующее на фазовой диаграмме $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, по данным работы [5], но присутствующее в базе данных PDF-2 и на фазовой диаграмме тройной системы в работе [7].

Образец 9, содержащий в исходном составе 90 мол. % SrO , при последующем хранении на воздухе, взаимодействует с влагой, образуя гидроксид Sr(OH)_2 , который и регистрируется в образце 9 при рентгеносъемке.

На рис. 2 представлены дифрактограммы синтезированных образцов 10–14.

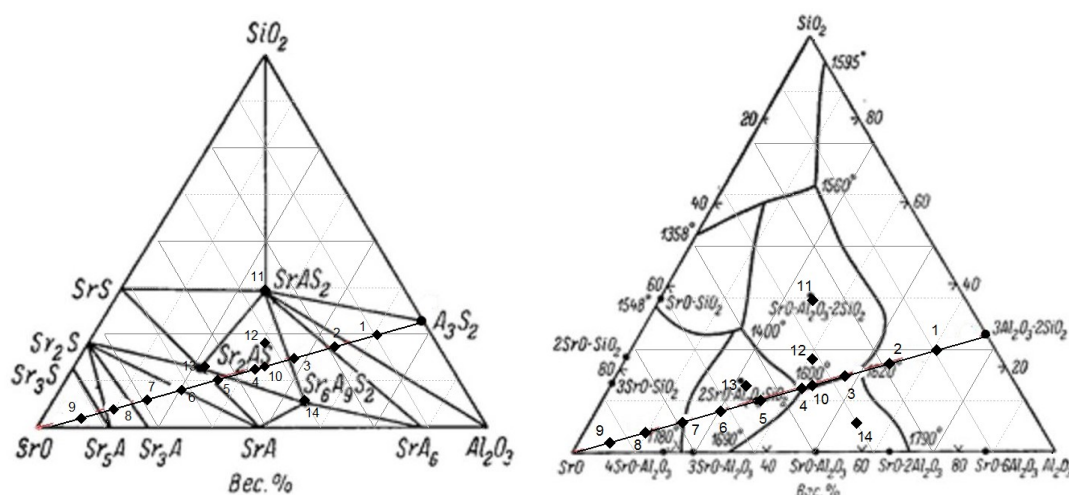


Рис. 1. Диаграмма треугольников сосуществующих фаз системы $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ в субсолидусной области при температуре 1350 °C [5] (слева) и диаграмма плавкости системы SAS [6] (справа), синтезированные образцы отмечены ромбами

**Фазовый состав образцов в системе SAS
после выдержки при температуре 1250 °C в течение 12 ч**

№ п/п	Содержание оксидов по синтезу, мол. %			Фазовый состав (основные фазы)
	SrO	Al_2O_3	SiO_2	
1	10	54	36	Al_2O_3 ; $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
2	20	48	32	$\text{SrAl}_2\text{O}_8\text{Si}_2$; $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$
3	30	42	28	$\text{Sr}_6\text{Al}_{18}\text{Si}_2\text{O}_{37}$; $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$
4	40	36	24	$\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$
5	50	30	20	$\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$
6	60	24	16	SrAl_2O_4 ; Sr_2SiO_4
7	70	18	12	$\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$; Sr_2SiO_4
8	80	12	8	$\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$; Sr_3SiO_5
9	90	6	4	$\text{Sr}(\text{OH})_2$
10	37,5	37,5	25	$\text{Sr}_6\text{Al}_{18}\text{Si}_2\text{O}_{37}$; SrSiO_3
11	25	25	50	$\text{SrAl}_2\text{O}_8\text{Si}_2$
12	33,3	33,3	33,34	$\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$; SrSiO_3
13	50	25	25	SrAl_2O_4 ; SrSiO_3
14	35,3	52,93	11,77	$\text{Sr}_6\text{Al}_{18}\text{Si}_2\text{O}_{37}$; Al_2O_3

Для исследования физико-химических и механических характеристик синтезированные образцы повторно измельчались в агатовой ступке до тонкости зерен порядка 60–80 мкм и спрессовывались в виде параллелепипедов $2 \times 4 \times 10$ мм, массой 0,5–0,7 г в зависимости от плотности образца, далее обжигались при температуре 650 °C течение 2 ч.

Высокая термостойкость материала определяется, прежде всего, низкими значениями коэффициента термического линейного расширения ($\text{ТКЛР} \leq 10,0 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$). Исследование ТКЛР проводили на автоматической установке с использованием программируемого терморегулятора Термодат-16, кварцевого дилатометра и цифрового измерителя Tesatronic TT-80 с собственным измерительным щупом TESA GT 21HP в воздушной атмосфере в интервале температур 30–720 °C с постоянной скоростью нагрева $3 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Плотность синтезированных образцов определяли методом гидростатического взвешивания в этиловом спирте при температуре 25 °C. Точность определения составляла $\pm 0,001 \text{ г/см}^3$.

Упругие характеристики исследуемых образцов определялись акустическим методом с помощью измерителя частот собственных колебаний «Звук-130», относительная погрешность прибора 3 % [8].

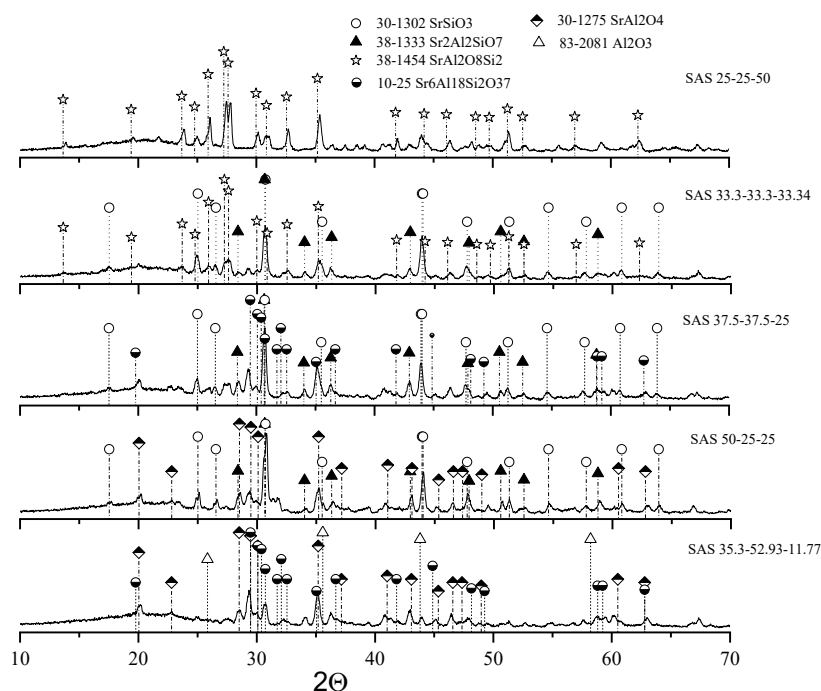


Рис. 2. Дифрактограммы образцов 10–14, термообработанных при 1250 °С в течение 12 ч в системе SAS

Для установления температур плавления синтезированных образцов изучаемой системы, использовали высокотемпературный микроскоп (ВТМ), конструкция которого была разработана в ИХС РАН [9]. Погрешность определения температуры составляла ± 20 °С.

Полученные данные по температурам плавления синтезированных в данной работе образцов согласуются со значениями температур плавления, представленных в работе [6].

Работы, посвященные исследованию ТКЛР в исследуемом интервале концентраций в системе $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ немногочисленны. Для образцов 1, 6 и 12 значения ТКЛР согласуются с полученными в работах [10–12] результатами.

Установленные в данной работе значения плотности образцов, синтезированных в системе $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_2-\text{SiO}_2$, соответствуют показателям, полученным в работе [11].

В ходе работы установлено, что с увеличением содержания оксида стронция, при соотношении оксида алюминия к оксиду кремния, равном 1,5, значения ТКЛР возрастают с $5 \cdot 10^{-6}$ до $13,27 \cdot 10^{-6}$ °С⁻¹, плотность увеличивается с 2,945 до 3,713 г/см³, температура плавления образцов имеет тенденцию к увеличению, но носит нелинейный характер и лежит в интервале 1541–1696 °С, значения модуля Юнга варьируются в интервале от 50–120 ГПа.

Выводы

Исследованы физико-химические и механические свойства образцов системы $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_2-\text{SiO}_2$, а именно модуль Юнга, плотность, температура плавления, ТКЛР. Значения полученных характеристик в образцах позволяют считать, что материалы на основе исследованных образцов являются весьма перспективными и конструкционными. Высокая механическая прочность и температура плавления, низкая плотность делают их пригодными для использования в качестве материалов широко технического назначения.

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 BaO-Al₂O₃-SiO₂ 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 BaO-Al₂O₃-SiO₂ and SrO-Al₂O₃-SiO₂ systems / G. V. Lisachuk [et al.] // J. Silicate Based Composite Mater. 2015. Vol. 67, No. 1. P. 20–23.
5. Dear P. S. Sub-Liquidus Equilibria for the Ternary System SrO-Al₂O₃-SiO₂ // Bull. Virginia Polytechnic Institute. Blacksburg, 1957. Vol. 50, No. 11. P. 3–13. Eng. Expt. Sta. Ser. 121.
6. Starczewski M. Treatise on solid-state reactions in the ternary system SrO-Al₂O₃-SiO₂, Zesz. Nauk. Politech. Śląskiej 22. 1964. P. 5–75.
7. Космическая техника / Г. В. Лисачук [и др.] // Ракетное вооружение. 2015. Т. 74. № 3.
8. ТУ 4276-001-31038427-2004. Измеритель частот собственных колебаний «Звук-130». М.: Изд-во стандартов, 2004. 5 с.
9. Высокотемпературный микроскоп / Н. А. Торопов [и др.] // Вестник АН СССР. 1962. № 3. С. 46–48.
10. Strontium aluminate: a novel tape material for HTCC gas sensors / K. Sahner [et al.]. 2005. cfi/Ber. DKG. 82 (13). P. 170–173.
11. Термодинамічні розрахунки реакцій синтезу славсоніту / G. V. Lisachuk [et al.]. ScienceRise. 2019. No. 11. P. 32–36.
12. Bahat D. Compositional study and properties characterisation of alkaline earth feldspar glasses and glass-ceramics // J. Materials Sci. 1969. Vol. 4. P. 855–860.

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. Structure of the BaO-Al₂O₃-SiO₂ 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. Silicate based and Composite Materials, 2015, Vol. 67, No. 1, P. 20–23.
5. Dear P. S. Sub-Liquidus Equilibria for the Ternary System SrO-Al₂O₃-SiO₂. Bull. Virginia Polytechnic Institute, Blacksburg, 1957, Vol. 50, No. 11, pp. 3–13. Eng. Expt. Sta. Ser. 121.
6. Starczewski M. Treatise on solid-state reactions in the ternary system SrO-Al₂O₃-SiO₂, Zesz. Nauk. Politech. Śląskiej 22. 1964, pp. 5–75.
7. Lisachuk G. V., Krivobok R. V., Zakharov A. V., Fedorenko Ye. Yu., Prytkina M. S., Ryabinin A. V. Kosmicheskaya tekhnika. Raketnoye vooruzheniye [Space technology. Missile weapons], 2015, Vol. 74, No. 3. (In Russ.).
8. ТУ 4276-001-31038427-2004. Izmeritel' chastot sobstvennykh kolebanij "Zvuk-130" [Oscillation frequency meter "Zvuk-130"]. Moscow, 2004, 5 p.
9. Toropov N. A., Koeler E. K., Leonov A. I., Romyantsev P. F. Vysokotemperaturnyj mikroskop [High-temperature microscope]. Vestnik AN SSSR [Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR], 1962, No. 3, pp. 46–48. (In Russ.).
10. Sahner K., Wickles M., Schönauer D., Rettig F., Roosen A., Moos R. Strontium aluminate: a novel tape material for HTCC gas sensors. cfi/Ber. DKG, 2005, No. 82(13), pp. 170–173.
11. Lisachuk G., Fedorenko O., Kryvobok R., Zakharov A. Termodinamichni rozrahunki reakcij sintezu slavsonitu. [Thermodynamic calculations of slavsonite synthesis reactions]. ScienceRise [ScienceRise], 2019, No. 11, pp. 32–36. (In Ukr.).

12. Bahat D. Compositional study and properties characterisation of alkaline earth feldspar glasses and glass-ceramics. *Journal of Materials Science*, 1969, Vol. 4, pp. 855–860.

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), Senior Researcher.

I. G. Polyakova — Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 31.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.

The article was submitted 31.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.