

УДК 666.266.6

Г.А. Малинина¹, С.В. Стефановский²,
О.И. Стефановская², М.Л. Ваганова¹, В.С. Денисова¹

СТРУКТУРНОЕ ПОЛОЖЕНИЕ САМАРИЯ В СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-6-20-31

Изготовлены образцы стеклокерамического материала на основе оксидной шихты, содержащей оксид самария, и натрий-дисиликатного или натрий-тетраборатного флюса. Самарий использовался как имитатор трехвалентных актиноидов для прогнозирования их структурного положения в материале. Полученные образцы исследованы методами рентгенофазового анализа, электронной микроскопии и инфракрасной спектроскопии. Установлено, что все материалы вне зависимости от количества флюсующих добавок состоят из одних и тех же фаз, но образцы, полученные путем отжига, лучше раскристаллизованы. Процесс кристаллизации проходит с выделением промежуточных фаз, в конечном материале преобладает фаза бритолита, включающая самарий.

Ключевые слова: оксид самария, стеклокерамика, кристаллическая фаза, флюсующие добавки, фазовый состав, бритолит.

G.A. Malinina¹, S.V. Stefanovskiy²,
O.I. Stefanovskaya², M.L. Vaganova¹, V.S. Denisova¹

THE STRUCTURAL POSITION OF THE SAMARIUM IN THE GLASS-CERAMIC MATERIALS

Samples of glass-ceramic material based on oxide charge containing samarium oxide and sodium-disilicate or sodium-tetraborate flux were made. Samarium was used as a simulator of trivalent actinoids to predict their structural position in the material. The obtained samples were investigated by x-ray phase anaise, electron microscopy and infrared spectroscopy. It is established that all materials regardless of the amount of fluxing additives consist of the same phases, but the samples obtained by annealing are better crystallized. The crystallization process takes place with the release of the intermediate phases in the final material, the predominant phase of britholite, which includes samarium.

Keywords: samarium oxide, glass ceramic, crystalline phase, fluxing additives, phase composition, britholite.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

²Учреждение Российской академии наук «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина» [The Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS]; e-mail: dir@phychem.ac.ru

Введение

В настоящее время электроника, техника для современного авиастроения и некоторые другие отрасли активно развиваются. Однако уязвимым местом при реализации многих проектов остаются материалы. Таким образом, появляется необходимость в разработке и внедрении новых материалов и технологий в различных отраслях промышленности, в том числе в авиастроении. В начале XXI века во всем мире стремительно

развиваются различные группы материалов, в том числе стекло, керамика, композиционные материалы на их основе. Эти материалы с уникальными свойствами необходимы для создания новейших изделий авиационной техники [1, 2]. Одним из таких материалов является стеклокерамика.

Перспективы использования стеклокерамик определяются соединением в них достоинств стекла и керамического материала, имеющего кристаллическое строение. Стеклокерамика может включать одновременно химически и механически устойчивые кристаллические фазы и стекломатрицу, что позволяет получать материалы с новыми свойствами, используя отработанные технологии [3]. Путем введения различных добавок, таких как редкие и редкоземельные элементы, можно заметно изменить свойства полученного материала [4].

Существует огромное количество стекол с различным составом и свойствами, которые могут служить матрицей для стеклокерамик. Неупорядоченная структурная сетка стекла способна включать ионы различного заряда и радиуса, т. е. различные компоненты в ионной форме. Некоторые тугоплавкие соединения могут существовать в материале в виде дискретных частиц и микровключений [5].

Однако при синтезе стеклокерамик существует ряд трудностей. Стекло – термодинамически нестабильная система, которая под влиянием различных физико-химических факторов, особенно при повышенных температурах и давлениях, может раскристаллизовываться с выделением химически нестойких кристаллических фаз, утрачивая первоначальные свойства. Кроме того, отличительной особенностью стекла, особенно силикатного, является низкая растворимость в нем оксидов элементов VI–VIII групп Периодической системы элементов Д.И. Менделеева. В результате образуются неустойчивые двухфазные системы [6].

Определенные перспективы имеет применение вязущих материалов, например на фосфатной основе, в качестве матриц для композиционных материалов. Эти системы на основе фосфатов железа или калия-магния обладают перспективными химическими и механическими свойствами. Разработаны также боросиликатные стеклокерамики с модифицирующими добавками, такими как Li_2O , MgO , ZnO , TiO_2 , содержащие кристаллические фазы, идентичные природным минералам: эвкриптиту (LiAlSiO_4) или сподумену ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$), нефелину (NaAlSiO_4), перовскиту (CaTiO_3), цельзиану ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), диопсиду ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), а также минорные фазы, такие как РЗЭ-бритолит $\text{Ca}_6\text{La}_4(\text{SiO}_4)_6$, монозеан $\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6\text{MoO}_4$, поллуцит $(\text{Cs,Na})\text{AlSi}_2\text{O}_6$, Li–Zn- и Na–Zn-силикаты [7].

Исследование структурного положения отдельных элементов в стеклокерамиках необходимо, так как дает возможность оценить механизмы взаимодействия этих элементов с компонентами стекломатрицы и, таким образом, прогнозировать свойства получаемых материалов. Понимание механизма процесса фазообразования может позволить оптимизировать технологию синтеза стеклокерамических материалов: снизить температуру и повысить скорость реакций [8].

Оксид самария (Sm_2O_3) может быть использован как имитатор трехвалентных актинидов (например – Pu_2O_3 , Am_2O_3 , Cm_2O_3) для оценки поведения этих изотопов в материалах. Такие материалы могут использоваться при остекловывании твердых радиоактивных отходов, таких как шлаки печей сжигания. Замена радиоактивных изотопов самарием в экспериментальных образцах позволяет использовать в исследованиях инструментальные методы анализа.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 14. «Высокотемпературные керамические и керамоподобные материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Материалы и методы

На основании данных, полученных в ходе исследований [9–11], и из научно-технических литературных источников выявлены основные компоненты, влияющие на характеристики технологического процесса и физико-химические свойства конечного материала. Составлена оксидная шихта приблизительного стехиометрического состава $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{FeO}-\text{SiO}_2$. Самарий вводили в состав шихты в виде оксида (Sm_2O_3) в количестве 5% (по массе). Добавляли натрий-дисиликатный (жидкое стекло приблизительного состава $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) и натрий-тетраборатный (бура – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (ч.д.а.)) флюсы в количествах от 15 до 75% (по массе). Полученную смесь термообработывали в тиглях из карбида кремния или стеклоглерода в лабораторной печи с предварительным нагревом до 500°C и выдержкой при этой температуре. Операцию варки проводили при температурах от 800 до 1500°C (в зависимости от состава шихты) в течение 1 ч. После чего часть расплава выливали из тиглей на металлическую плиту при комнатной температуре (закалка), а тигли с остатками материала возвращали в печь и охлаждали со скоростью остывания печи до комнатной температуры (отжиг). Соотношения оксидной шихты и флюсов, температуры варки и маркировка образцов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Расчетное содержание компонентов в образцах

Маркировка образца	Количество оксидной шихты	Количество $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	Количество $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	Расчетное содержание Sm_2O_3	$T_{\text{варки}}, ^\circ\text{C}$
S25	25	75	0	1,25	1300
S50	50	50	0	2,50	1300
S75	75	25	0	3,75	1350
S85	85	15	0	4,25	1400
B25	25	0	75	1,25	1000
B50	50	0	50	2,50	1050
B75	75	0	25	3,75	1250
B85	85	0	15	4,25	1300
100	100	0	0	5,00	1500

Для изучения механизма фазообразования в получаемых материалах выбраны образцы составов S75 и B85 (табл. 1). Смеси помещали в тигли из карбида кремния и нагревали до температур $500, 700, 900, 1000, 1100, 1200$ и 1300°C с выдержкой при каждой температуре 1 ч.

Анализ полученных материалов проводили методами рентгеновской дифрактографии, электронной микроскопии (сканирующий электронный микроскоп с энергодисперсионным спектрометром, позволяющим определить локальный состав материалов), инфракрасной (ИК) спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света (длина волны возбуждения 532 нм).

Результаты и обсуждение

Данные рентгенофазового анализа (рис. 1) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, рис. 2) показывают, что фазовый состав отожженных и закаленных образцов сходен, но в отожженных образцах доля кристаллической фазы больше, она состоит из более крупных кристаллов правильной формы.

На рис. 1 приведены также референтные дифрактограммы природных минералов: Ne – нефелин, Bt – бритоцит, Mt – магнетит (шпинель).

Материалы, содержащие большое количество флюса (S25 и B25 в табл. 1), состоят преимущественно из стеклофазы и остаются рентгеноаморфными (рис. 1). При снижении содержания флюса до 50% (по массе), в материале состава B50 появляются отдельные кристаллы ларнита (Ca_2SiO_4), а в материале состава S50 – ларнита и нефелина. В образце состава S75 фаза нефелина преобладает, а фаза ларнита становится второстепенной. В материалах, содержащих 25% (по массе) флюса, основной является фаза бритолита, а в материале состава S75 – фаза шпинели типа магнетита. При дальнейшем снижении содержания флюса в силикатных (S85) и борсодержащих (B85) материалах, а также в образцах состава 100 фаза нефелина является основной, а бритолит и магнетит – дополнительными фазами (рис. 2, 10–12). Локальный химический состав этих материалов представлен в табл. 2 и 3 и соответствует точкам на рис. 2 (метки даны в микрометрах).

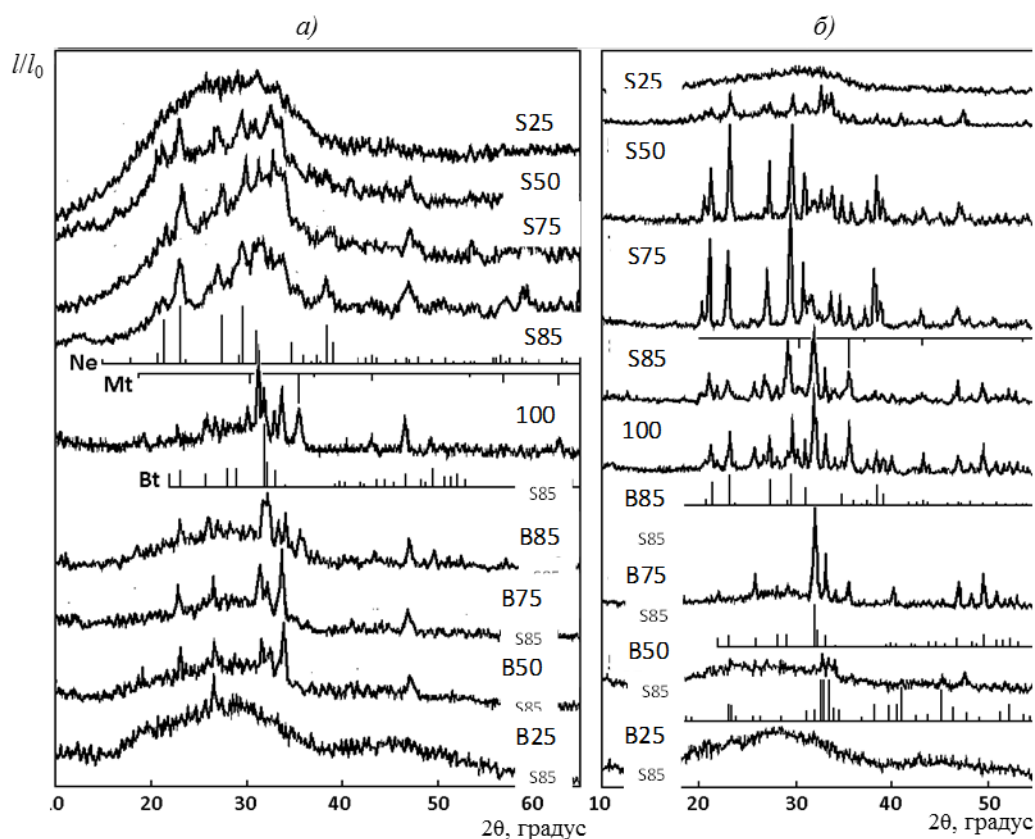


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы закаленных (а) и медленно охлажденных материалов (б)

В образцах, содержащих натрий-дисиликатный флюс в количестве от 50% (по массе) или натрий-тетраборатный флюс – от 25% (по массе), даже после отжига преобладает стеклофаза, содержание кристаллической фазы не превышает 5–10% (объемн.), а размеры кристаллов меньше диаметра электронного зонда, что не позволяет даже приблизительно определить их химический состав. На СЭМ-фотографиях образца состава S75 (рис. 2, 1 и 2) достаточно хорошо различимы кристаллы вытянутой формы, которые могут быть отнесены к фазе нефелина (более светлые), чей состав может быть пересчитан на формулу $\text{Na}_{0,69}\text{K}_{0,19}\text{Ca}_{0,12}\text{Sm}_{0,01}\text{Al}_{0,82}\text{Fe}_{0,11}\text{Si}_{1,00}\text{P}_{0,07}\text{O}_{4,08}$ и бритолита (более темные), состав которых соответствует формуле $(\text{Na}_{2,82}\text{K}_{0,68}\text{Ca}_{2,04}\text{Fe}_{2,57}\text{Al}_{1,72}\text{Sm}_{0,17})(\text{Si}_{4,52}\text{P}_{0,70}\text{Al}_{0,78})\text{O}_{26-x}$ (табл. 2).

Образец состава В75 содержит кристаллические фазы бритолита, магнетита и нефелина в виде отдельных кристаллов, распределенных в стекломатрице. Точка 1 на рис. 2, 3 и в табл. 3 приблизительно отражает состав стеклофазы. Точка 2 соответствует ассоциации бритолита с нефелином при значительном преобладании первого, точки 3 и 4 – бритолиту в стеклофазе, точка 1 на рис. 2, 4 и в табл. 3 – магнетиту с примесью нефелина.

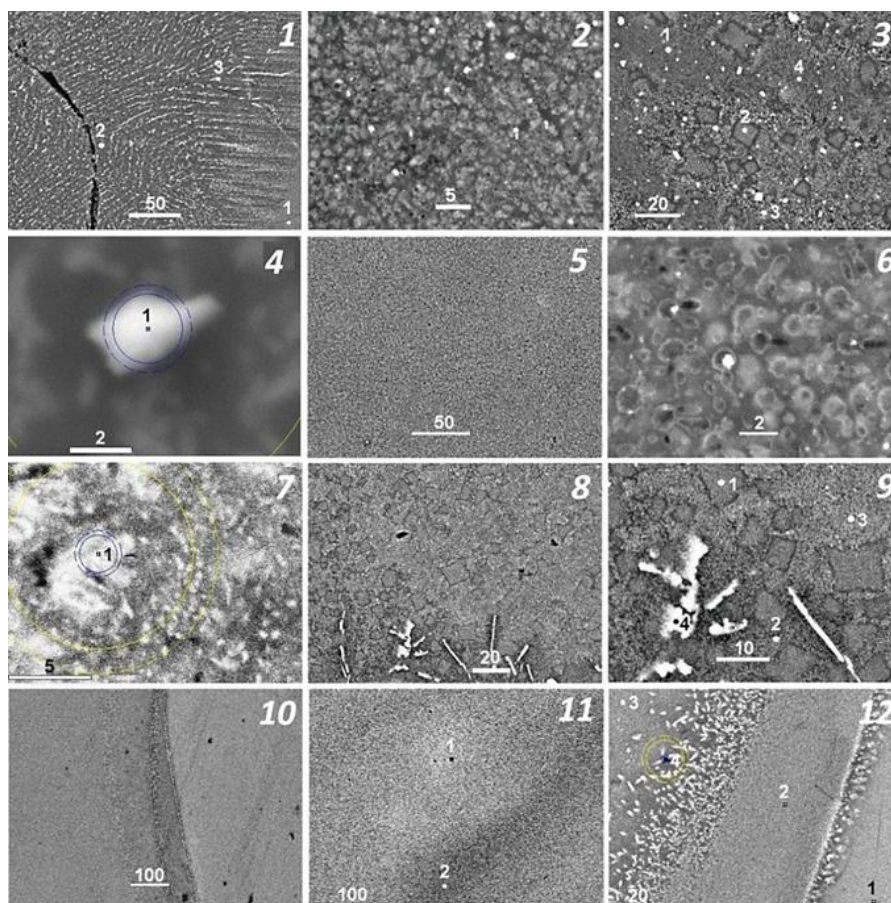


Рис. 2. СЭМ-изображения образцов (см. табл. 1) S75 (1, 2), B75 (3, 4), S85 (5–7), B85 (8, 9) и 100 (10–12)

Таблица 2

Локальный химический состав (% (по массе)) силикатных материалов в различных точках (рис. 2), полученный по результатам анализа

Оксиды	S75			S85	100					
	Точки на рис. 2, 1			Точка на рис. 2, 7	Точки на рис. 2, 11		Точки на рис. 2, 12			
	1	2	3		1	2	1	2	3	4
Na ₂ O	11,05	14,05	8,86	11,74	5,66	6,26	4,16	5,82	5,39	3,83
Al ₂ O ₃	16,49	27,46	12,88	13,8	17,58	20,36	16,14	20,35	19,26	19,29
SiO ₂	37,15	39,35	27,57	26,45	26,94	25,25	29,60	29,40	29,51	27,46
P ₂ O ₅	8,36	3,40	5,01	15,08	7,69	6,36	8,11	7,85	8,12	7,97
K ₂ O	4,65	6,02	3,29	4,99	9,99	8,55	11,74	10,12	10,77	9,99
CaO	9,16	4,19	11,54	16,45	11,56	9,84	12,13	10,85	11,23	10,27
Fe ₂ O ₃	7,29	5,59	20,58	5,19	12,04	15,19	9,68	8,59	8,92	8,17
Sm ₂ O ₃	3,68	0,98	3,23	4,26	8,49	6,44	8,24	8,32	7,43	12,01
Сумма	97,83	101,02	92,96	97,96	99,95	98,25	99,80	101,30	100,63	98,99

Образцы составов S75 и S85 (рис. 2, 5–7) имеют сходное строение. Основной фазой остается нефелин, видимый на СЭМ-фотографиях в виде кристаллов неправильной формы, приблизительного состава $\text{Na}_{0,61}\text{K}_{0,27}\text{Ca}_{0,12}\text{Al}_{0,65}\text{Fe}_{0,21}\text{Si}_{1,08}\text{P}_{0,04}\text{Sm}_{0,02}\text{O}_{4,14}$. Более светлые кристаллы представляют собой фазу бритолита, имеющую состав (табл. 2), соответствующий формуле $(\text{Na}_{3,38}\text{K}_{0,94}\text{Ca}_{2,62}\text{Fe}_{0,58}\text{Al}_{2,26}\text{Sm}_{0,22})(\text{Si}_{3,94}\text{P}_{1,90}\text{Al}_{0,16})\text{O}_{26-x}$. Различимы также вкрапления кристаллов нефелина и шпинели типа магнетита.

Таблица 3

Локальный химический состав (% (по массе)) материалов с натрий-тетраборатным флюсом в различных точках (рис. 2), полученный по результатам анализа

Оксиды	B75					B85				
	Точки на рис. 2, 3				Точка на рис. 2, 4	Точки на рис. 2, 9				
	1	2	3	4		1	2	3	Среднее значение	4
B_2O_3^*	(24,69)	–	(14,00)	(18,87)	–	(1,18)	(11,39)	(6,18)	(6,25)	(15,36)
Na_2O	9,81	11,47	8,69	9,26	8,46	10,26	5,82	8,97	8,35	2,61
Al_2O_3	22,56	26,32	21,03	23,17	8,16	21,70	16,96	21,11	19,92	8,11
SiO_2	13,24	29,11	19,67	19,70	11,05	27,17	23,42	28,97	26,52	9,94
P_2O_5	6,14	7,76	8,51	5,03	2,56	10,63	9,90	7,79	9,44	5,74
K_2O	6,69	6,14	6,91	8,11	2,00	4,76	7,90	6,24	6,30	3,70
CaO	10,11	10,10	12,12	8,26	3,09	13,21	13,39	10,59	12,40	7,56
Fe_2O_3	4,30	5,77	5,49	4,95	71,15	7,56	7,54	6,98	7,36	44,74
Sm_2O_3	2,46	3,53	3,58	2,65	0,66	3,53	3,68	3,17	3,46	2,24
Сумма	75,31	100,20	86,00	81,13	107,13	98,82	88,61	93,82	93,75	84,64

* Методом микрорентгеноспектрального анализа не определяется; рассчитано по разности между 100% (по массе) и суммой по анализу.

На СЭМ-фотографиях образца состава B85 видно, что нефелин распределен в стекломатрице в виде мелких кристаллов, визуальнo трудно различимых (рис. 2, 8, 9). Скопления светлых кристаллов неправильной формы, вероятно, являются агрегатами бритолита и нефелина, состав которых представлен в табл. 3 (столбец 3), а мелких белых кристаллов – шпинелью.

На СЭМ-фотографиях отожженного образца состава 100 видно, что его структура неоднородная, слоистая с вкраплениями мелких кристаллов белого цвета (рис. 2, 10–12). Диаметр этих кристаллов очень мал (меньше диаметра электронного зонда), что делает определение их состава практически невозможным. Из данных табл. 2 видно, что состав светлых слоев неоднороден и самарий распределен в них неравномерно. Таким образом, можно сделать предположение, что более светлые участки состоят в основном из фазы бритолита, а более темные – нефелина. Материал в целом состоит из агрегатов наноразмерных кристаллов бритолита и нефелина, слоями распределенных в стекломатрице; их количественное соотношение между собой различно в разных фрагментах образца. В пограничных зонах слоев присутствуют как отдельные, так и связанные между собой микрокристаллы шпинели типа магнетита (на СЭМ-фотографиях – белого цвета).

Из вышесказанного можно сделать вывод, что во всех исследованных образцах кристаллическая фаза состоит из кристаллов бритолита, нефелина и магнетита, имеющих размеры от десятков нанометров до нескольких микрометров и распределенных в стекломатрице алюмосиликатного или алюмоборосиликатного состава. Самарий входит в фазу бритолита.

Бритолит $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{REE})_5[(\text{Si}, \text{P})\cdot\text{O}_4]_3 (\text{F}, \text{OH})$ – это структурный аналог природного минерала апатита. В структуре апатита существуют два типа атомов кальция (Ca(I) и Ca(II)) с координациями $(6\text{O}+3\text{O})$ и $(6\text{O}+\text{F})$, которые могут быть частично или полностью заполнены атомами Ca , Na , Sr , Ba или других элементов. При этом ионы с валентностью +1 и +2 в основном размещаются в позиции I, ионы с валентностью +3 и +4 –

в позиции II. Церийзамещенный бритоцит (La+Ce+Pr+Nd) достаточно распространен в природе, тогда как лантаноидзамещенный бритоцит встречается крайне редко. Вероятно, это объясняется тем, что тяжелые лантаноиды не образуют месторождений и в природе встречаются в крайне малых концентрациях. Бритоцит, содержащий промежуточные элементы ряда «церий (Ce)–иттрий (Y)» не обнаружен в природе [12].

Как правило, в композиционных материалах на основе боросиликатного стекла фаза нефелина является нежелательной, поскольку в нее частично переходят SiO_2 и Al_2O_3 , что ухудшает химические и механические свойства стекломатрицы. Однако в материалах, содержащих преимущественно кристаллическую фазу, незначительное ухудшение свойств стекломатрицы не может быть критичным. Шпинель типа магнетита включает алюминий и такие элементы, как Cr, Mn, Fe, Co, Ni. При массовой доле в боросиликатных стеклокерамиках не более 20–25% (объемн.) шпинели, она не влияет в заметной степени на свойства стекломатрицы и химическую устойчивость полученных материалов [13].

Результаты рентгеновского дифракционного анализа образцов состава S75, полученных при температурах от 500 до 900°C (рис. 3), показывают, что эти материалы состоят из стеклофазы и кристаллической фазы, представляющей собой отдельные кристаллы кварца, оксида самария, фосфатов и силикофосфатов натрия-кальция с переменным стехиометрическим составом. Присутствует также фаза со структурой шпинели. Эти образцы представляют собой частично расплавленные спэки, состоящие в основном из исходных компонентов оксидной шихты, не вступивших в реакцию.

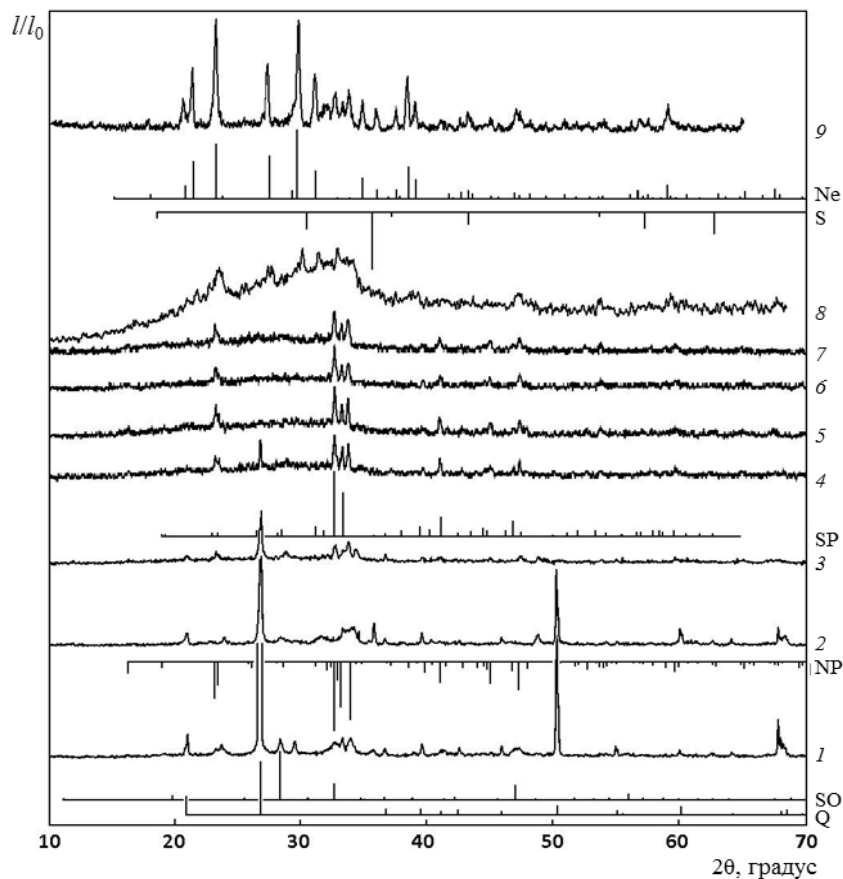


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы образцов состава S75, полученных при температурах 500 (1), 700 (2), 900 (3), 1000 (4), 1100 (5), 1200 (6), 1300 (7) и 1350°C с последующей закалкой (8) или медленным охлаждением (9), и референтных соединений: α -кварца (Q), Sm_2O_3 (SO), NaCaPO_4 (NP), силикофосфата кальция (SP), шпинели (S) и нефелина (Ne)

При повышении температуры обработки до 1000°C содержание исходных фаз снижается, если при 500 и 700°C присутствовали фосфаты натрия-кальция типа NaCaPO_4 , шпинель магнетитового типа и оксид самария, то при температурах $>700^\circ\text{C}$ они вступают во взаимодействие с SiO_2 и переходят в сложные силикофосфаты со сравнительно низким содержанием фазы $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Ca}_2\text{SiO}_4\cdot(0,05\div 0,5)\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Самарий входит в состав этой фазы в виде изоморфной примеси. Эти соединения являются основной кристаллической фазой в образце, термообработанном при 1000°C, и практически единственной в образцах, нагретых до 1100 и 1200°C.

На рис. 4 показаны ИК-спектры отражения этих материалов. Цифры около кривых показывают аналитические точки, в верхнем левом углу каждого рисунка указана температура обработки. Все образцы, в том числе полученные при температуре 1200°C, имеют неоднородную структуру. Такой вывод можно сделать из значительных смещений линий отражения, особенно в интервале волновых чисел $\lambda=1000\text{--}1300\text{ см}^{-1}$. Видно, что некоторые линии могут быть связаны с несколькими кристаллическими фазами. Широкие участки линий с неопределенной структурой относятся к колебаниям внутренних связей стекломатрицы и кристаллов магнетита. Линии с максимумами при $\lambda=1150\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ относятся к колебаниям кремний-кислородных связей в тетраэдрах SiO_4 , а с максимумом при $\lambda=1200\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ – к колебаниям фосфор-кислородных связей в тетраэдрах PO_4 . Таким образом, спектры, содержащие оба типа этих линий, могут относиться к силикофосфатам [14, 15].

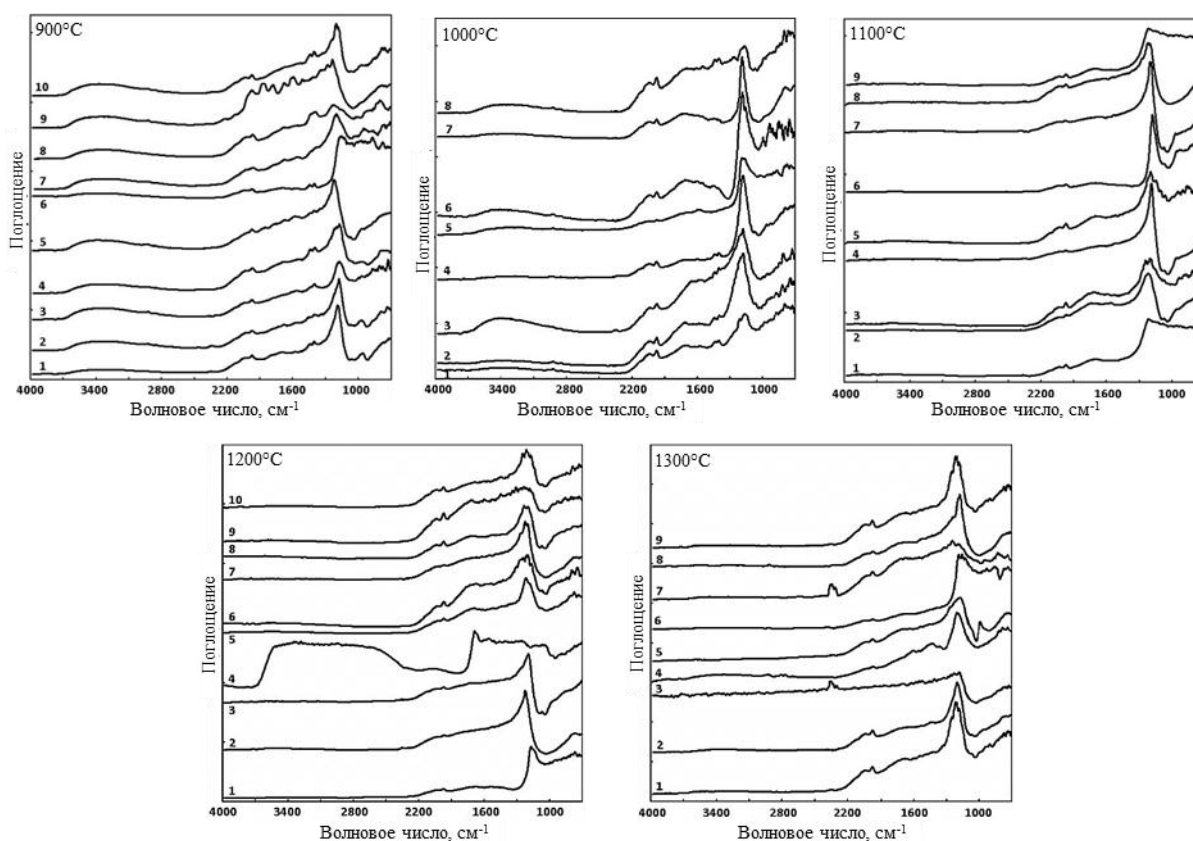


Рис. 4. ИК-спектры отражения образцов с натрий-дисиликатным флюсом, полученных при различных температурах спекания (цифры у кривых – аналитические точки)

Следует отметить, что повышение температуры обработки приводит к снижению интенсивности широкого участка линии при $\lambda=3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ (рис. 4) и сужению линии при $\lambda=1400\text{--}1800\text{ см}^{-1}$, относящейся к валентным и деформационным колебаниям

в молекулах воды и гидроксильных группах. Они подобны для спектров в разных точках одного и того же образца, что свидетельствует о его однородности.

Образец, полученный путем варки при 1350°C и последующей закалки, преимущественно состоит из стеклофазы и кристаллической фазы нефелина. Очевидно также наличие в его составе незначительных количеств бритолита и шпинели типа магнетита. В структуре отожженного образца (медленно охлажденного в выключенной печи) преобладают кристаллические фазы, главным образом нефелина, а также шпинели и силикофосфатов.

Таким образом, установлено, что силикофосфат формируется в процессе термообработки оксидной шихты, а нефелин кристаллизуется из расплава. При отжиге происходит рекристаллизация – образуется фаза типа бритолита с приблизительной формулой $(\text{Na}_{2,82}\text{K}_{0,68}\text{Ca}_{2,04}\text{Fe}_{2,57}\text{Al}_{1,72}\text{Sm}_{0,17})(\text{Si}_{4,52}\text{P}_{0,70}\text{Al}_{0,78})\text{O}_{26-x}$.

На рис. 5 представлены рентгеновские дифрактограммы образцов состава В85, полученных при различных температурах. Видно, что материал, полученный при температуре 500°C, в основном состоит из фаз, характерных для исходных компонентов оксидной шихты, таких как кварц, фосфат натрия, оксид самария и шпинель типа магнетита. При повышении температуры обработки возрастает содержание кристаллической фазы типа силикофосфата вследствие реакции между фосфатами и оксидами кремния и самария. Весь оксид Sm_2O_3 вступает в реакцию в ходе процессов, происходящих при температурах до 700°C. Нефелин же начинает формироваться при температурах >700°C. Тем не менее во всех образцах он остается вторичной фазой, а основной является бритолит. В целом реакции фазообразования завершаются до 1000°C, при более высоких температурах происходит гомогенизация расплава.

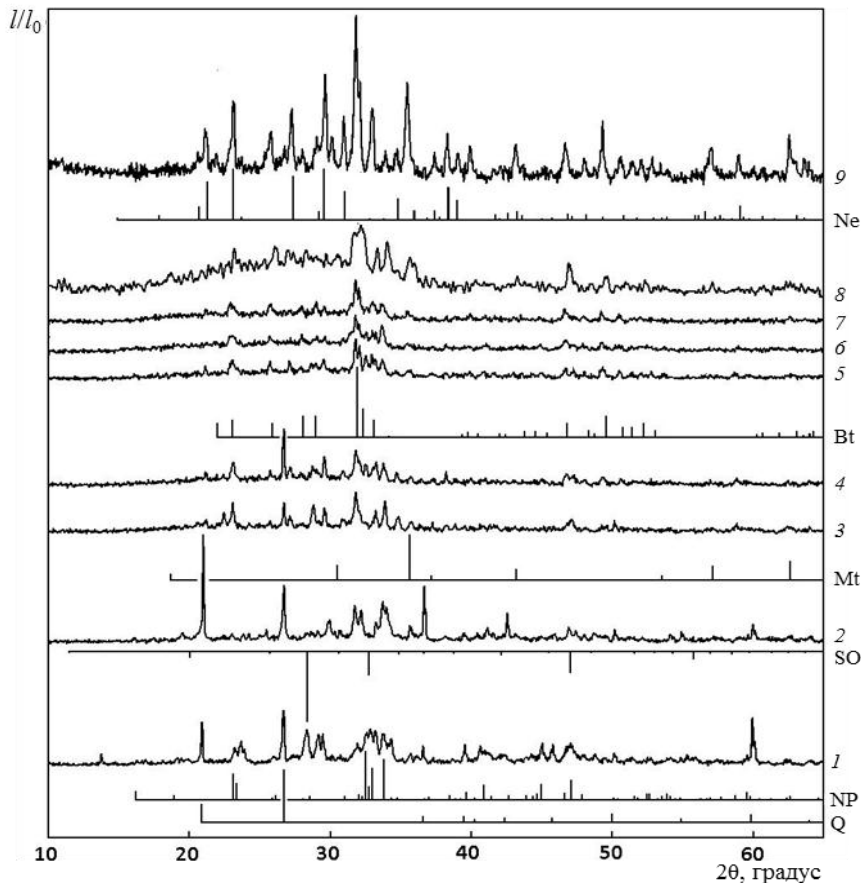


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы образцов с натрий-тетраборатным флюсом при 500 (1), 700 (2), 900 (3), 1000 (4), 1100 (5), 1200 (6), 1300°C (7) и 1350°C с последующей закалкой (8) или медленным охлаждением (9) расплава и референтных соединений: α -кварца (Q), Sm_2O_3 (SO), NaCaPO_4 (NP), силикофосфата кальция, близкого к бритолиту (Bt), нефелина (Ne) и магнетита (Mt)

На рис. 6 показано, что структура материалов, полученных при температурах 1000°C и более, достаточно однородна. Основным процесс фазообразования протекает по механизму растворения исходных компонентов в расплаве натрий-тетраборатного стекла, большинство аналитических точек, обозначенных на рис. 6, соответствуют стеклофазе. Широкий участок линии при $\lambda=3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ и более узкий участок при $\lambda=1400\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ отражают валентные и деформационные колебания в молекулах воды и гидроксильных группах сложных соединений. В интервале волновых чисел, характерных для линий колебаний в боро-, кремне- и фосфорнокислородных и сложных группах, имеются линии с максимумами при 1450–1500, 1100–1200 и 700–800 см^{-1} . Линии при $\lambda=1300\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ обусловлены колебаниями борокислородных связей сложных диборатных и тетраборатных групп. Линии при $\lambda=1100\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ показывают колебания валентных борокислородных связей тетраэдров $[\text{BO}_4]$ и кремнекислородных связей тетраэдров $[\text{SiO}_4]$. Линия при $\lambda=700\text{--}800\text{ см}^{-1}$ объясняется деформационными колебаниями в боратных группах [16, 17]. Как видно из данных рис. 6, материал, полученный при 900°C, несколько неоднороден; его химический состав в различных точках не одинаков, и сосуществуют области, содержащие разные количества борокислородной и кремнекислородной составляющих.

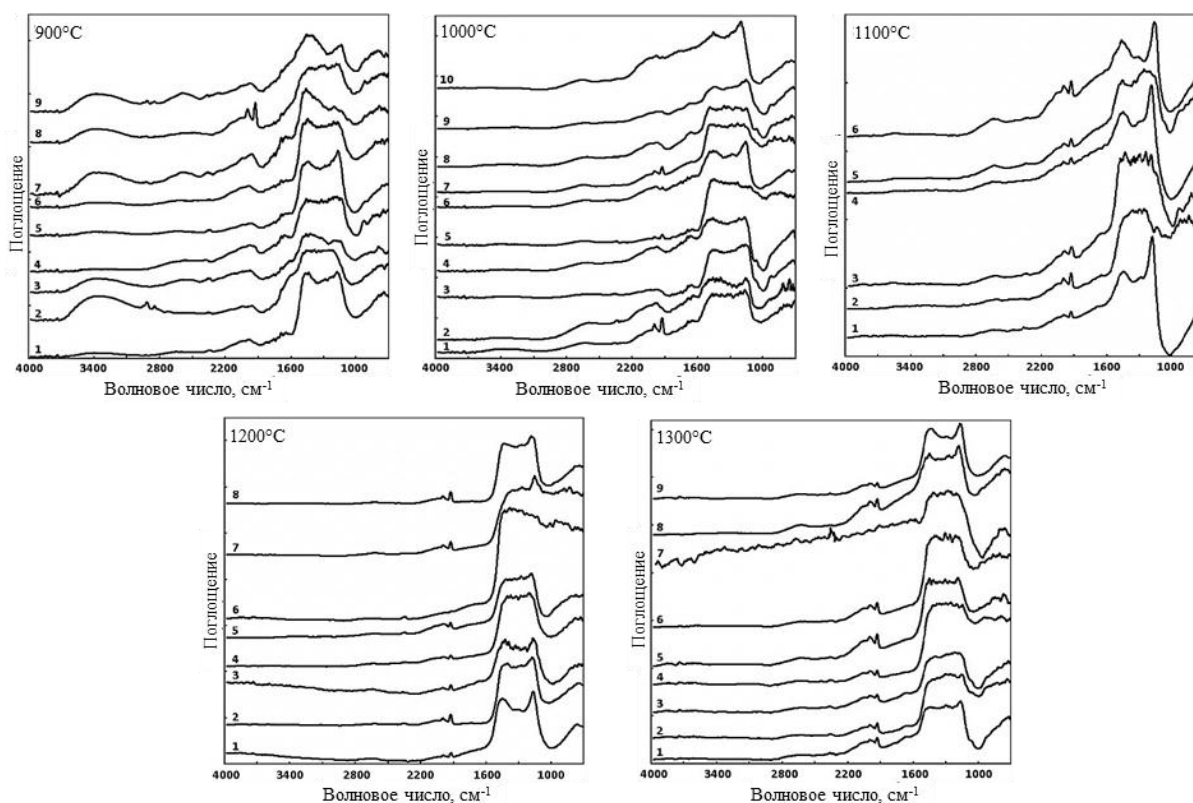


Рис. 6. ИК-спектры отражения образцов с натрий-тетраборатным флюсом, полученных при различных температурах спекания (цифры у кривых – аналитические точки)

Материалы, полученные при более высоких температурах, имеют сходный фазовый состав и микроструктуру. Спектры материала, полученного при 1300°C, в различных точках характеризуются расхождением полос из-за кристаллизации и агрегации бритолита и нефелина. В остальных точках спектры являются типичными для стеклофазы.

Заключения

Вне зависимости от состава флюсующих добавок в материалах с относительно небольшим содержанием оксидной шихты (не более 50% (по массе)) образуются преимущественно стеклообразные материалы с незначительным содержанием кристаллических фаз.

При повышении массовой доли оксидной шихты получают стеклокерамики, содержащие кристаллы нефелина, бритолита и магнетита, имеющие размеры от десятков нанометров до нескольких микрометров. Эти кристаллы равномерно распределены в стекломатрице алюмосиликатного или алюмоборосиликатного состава.

Процесс варки стеклокерамик протекает с образованием промежуточных фаз, в которых содержится самарий – главным образом в виде силикофосфатов.

В конечном материале преобладающей является кристаллическая фаза бритолита (разновидность природного минерала апатита), которая содержит самарий и отличается химической устойчивостью и механической прочностью.

Реакции фазообразования в целом завершаются до 1000°C, но для гомогенизации расплава требуются более высокие температуры. Если в системе с боратным флюсом механизм процесса близок к растворению компонентов в расплаве стекла, то в системе с натрий-дисиликатным флюсом механизм фазообразования более сложен и включает рекристаллизацию при плавлении с выделением новообразованной фазы нефелина.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Евдокимов С.А., Щеголева Н.Е., Сорокин О.Ю. Керамические материалы в авиационном двигателестроении (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2018. №12 (72). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.02.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-54-61.
3. Сорокин О.Ю., Гращенко Д.В., Солнцев С.Ст., Евдокимов С.А. Керамические композиционные материалы с высокой окислительной стойкостью для перспективных летательных аппаратов (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2014. №6. Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.02.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-6-8-8.
4. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // *Крылья Родины*. 2016. №5. С. 8–18.
5. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Вершков А.В. Редкие металлы и редкоземельные элементы – материалы современных и будущих высоких технологий // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №S2. С. 3–10.
6. Чайникова А.С., Ваганова М.Л., Щеголева Н.Е., Лебедева Ю.Е. Технологические аспекты создания радиопрозрачных стеклокристаллических материалов на основе высокотемпературных алюмосиликатных систем (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2015. №11. Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.02.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-11-4-4.
7. Vinokurov S.E., Kulyako Yu.M., Slyunchev O.M. et al. Magnesium Potassium Phosphate Matrices for Immobilization of High-Level Liquid Wastes // *Radiochemistry*. 2009. Vol. 51. No. 1. P. 65–72.
8. Kablov E.N., Grashchenkov D.V., Isaeva N.V., Solntsev S.St. Perspective high-temperature ceramic composite materials // *Russian Journal of General Chemistry*. 2011. Vol. 81. No. 5. P. 986–991.
9. Стефановский С.В., Иванов И.А., Гулин А.Н. Исследование методом ИК спектроскопии структуры стекол, содержащих золу сожженных радиоактивных отходов // *Журнал прикладной спектроскопии*. 1992. Т. 57. №1–2. С. 67–74.

10. Стефановский С.В. ЭПР ионов железа, марганца, меди и радиационных центров в многокомпонентных стеклах и стеклокристаллических материалах // Журнал прикладной спектроскопии 1995. Т. 62. №6. С. 150–156.
11. Малинина Г.А. Строение и гидролитическая устойчивость самарий-, гафний- и урансодержащих стеклокристаллических материалов для иммобилизации твердых радиоактивных отходов: дис. ... канд. хим. наук. М., 2016. 117 с.
12. Мельников В.С., Гречановская Е.Е. Псевдоморфное замещение бритолита Азовского цирконий-редкоземельного месторождения. Роль метамиктности и метосамотоза // Мінералогічний журнал. 2010. №3. С. 11.
13. Li H., Hrma P., Vienna J.D. et al. Effects of Al_2O_3 , B_2O_3 , Na_2O , and SiO_2 on Nepheline Formation in Borosilicate Glasses: Chemical and Physical Correlations // Journal of Non-Crystalline Solids. 2003. Vol. 331. P. 202–216.
14. Инфракрасные спектры щелочных силикатов / под ред. А.Г. Власова, В.А. Флоринской. Л.: Химия, 1970. 281 с.
15. Анфилогов В.Н., Быков В.Н., Осипов А.А. Силикатные расплавы. М.: Наука, 2005. 357 с.
16. Чеховский В.Г. Интерпретация ИК спектров щелочноборатных стекол // Физика и химия стекла. 1985. Т. 11. №1. С. 24–32.
17. Колесова В.А. Колебательные спектры и структура щелочноборатных стекол // Физика и химия стекла. 1986. Т. 12. №1. С. 4–13.