

УДК 666.266.51

DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s6-45-51

А.С. Чайникова<sup>1</sup>, М.В. Воропаева<sup>2</sup>, Л.А. Алексеева<sup>2</sup>, Л.А. Орлова<sup>3</sup>, В.И. Самсонов<sup>2</sup>**СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ РАЗРАБОТОК В ОБЛАСТИ РАДИОПРОЗРАЧНЫХ КОРДИЕРИТОВЫХ СИТАЛЛОВ (обзор)**

В последние годы все больший интерес ученых-материаловедов привлекают стеклокристаллические материалы, сочетающие преимущества технологии стекла и кристаллических материалов. Наибольшее практическое применение получили кордиеритовые ситаллы на основе магнийалюмосиликатной системы. Это обусловлено их технологичностью, высокими механическими и термическими свойствами, высокой радиопрозрачностью и химической стойкостью. В данной статье рассматриваются основные достижения в области синтеза, исследований и технологии ситаллов кордиеритовой системы за последние полтора десятилетия по мировым патентным и научно-техническим данным.

Приводятся основные российские и зарубежные производители кордиеритовых ситаллов, наиболее известными среди которых являются: Corning Inc. (США), Schott (Германия), Ohara Inc. (Япония), ООО «Фазар» и ОАО «ОНПП „Технология”». Показаны результаты проводимых в последние годы исследований, посвященных выяснению роли различных катализаторов кристаллизации, таких как  $TiO_2$  и  $ZrO_2$ , в процессе фазообразования и формирования структуры магнийалюмосиликатных стеклокристаллических материалов. Приведены данные, касающиеся разработки новых составов стекол и свойств полученных на их основе кордиеритовых ситаллов. В заключении приводятся результаты исследований по созданию радиопрозрачных кордиеритовых ситаллов с повышенными термическими свойствами, проводимых в ОАО «ОНПП „Технология”».

**Ключевые слова:** радиопрозрачные кордиеритовые ситаллы, катализаторы кристаллизации,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ .

In recent years increasing interest of scientists are attracted by the glass-ceramic materials having advantages of technology of glass and crystal materials. The greatest practical application was received by cordierite glass-ceramics. It is caused by their technological effectiveness, high mechanical and thermal properties, high radio transparency and chemical resistance. In this article the main achievements in the field of synthesis, researches and technology of cordierite glass-ceramics for the last one and a half decades on world patent, scientific and technical data are considered.

The main russian and foreign producers of cordierite glass-ceramics are given, the most known among them are: Corning Inc. (USA), Schott (Germany), Ohara Inc. (Japan), JSC «Fazar» and OJSC «ORPE „Technology”». Results of recent researches, devoted to clarification of role of different nucleating agents, such as  $TiO_2$  and  $ZrO_2$ , in processes of phase formation and formation of structure of cordierite glass-ceramics are shown. The data on development of new compositions of glass and properties of cordierite glass-ceramics received on their basis are provided. In conclusion the results of researches on creation of the radio transparent cordierite glass-ceramics with the increased thermal properties, carried out in OJSC «ORPE „Technology”» are given.

**Keywords:** radio transparent cordierite glass-ceramics, nucleating agent,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ .

<sup>1</sup>Федеральное 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

<sup>2</sup>Открытое акционерное общество «Обнинское научно-производственное предприятие „Технология”» Государственный научный центр Российской Федерации [State research center of Russian Federation OJSC «ORPE „Technology”»] E-mail: info@technologiya.ru

<sup>3</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева [D.I. Mendeleev University of Chemical Technology] E-mail: rector@muctr.ru

**Введение**

Один из важных и перспективных классов неорганических материалов – стеклокристаллические материалы, в частности ситаллы. Ситаллы сочетают преимущества технологии стекла, обеспечивающей возможность формования изделий различными способами (литьем, прокатом, пресованием, центробежным формованием) с высокими механическими, физико-химическими и термическими свойствами, присущими кристал-

лическим материалам. Это обуславливает их широкое применение в качестве высокотемпературных, конструкционных, высокопрочных, биоактивных, оптических и огнестойких материалов, бронематериалов, материалов со специальными электропроводящими или диэлектрическими свойствами, а также материалов для зубного протезирования [1].

Большой интерес также представляет использование ситаллов в качестве матриц стеклокри-

сталлических композиционных материалов (СККМ), что связано, прежде всего, с меньшей их плотностью по сравнению с металлами и более высокими температурами эксплуатации по сравнению с полимерными матрицами. Разнообразие химических составов стекол и фазовых составов стеклокерамики открывает возможность варьирования в широких пределах физико-химическими и термическими свойствами (плотностью, термическим расширением, механической прочностью, модулем упругости, температурой деформации) получаемых композитов [2–4]. При этом в качестве наполнителей СККМ преимущественно используются непрерывные волокна или дискретные частицы на основе тугоплавких оксидов, карбидов или нитридов [3–7], а основными способами получения матриц и СККМ являются стекольная и керамическая технологии или золь-гель метод [2, 3, 8].

Основой многих видов ситаллов (сподуменовых, эвкрититовых, кордиеритовых, анортитовых, цельзиановых) являются стекла алюмосиликатных систем с различными видами щелочных ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) и щелочноземельных оксидов ( $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ ). Наибольшее практическое применение получили ситаллы литийалюмосиликатной системы, обладающие уникально низкими значениями температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), который в зависимости от вида выделяющейся кристаллической фазы может варьироваться от отрицательных значений до нуля и выше. Кроме того, они являются основой получения прозрачных ситаллов различного функционального назначения. Лидирующее положение занимают и кордиеритовые ситаллы. Это определяется прежде всего их технологичностью (температура варки стекла не превышает  $1600^\circ\text{C}$ ), высокими механическими ( $\sigma_{\text{вн}}=120\text{--}350$  МПа,  $E=100\text{--}120$  МПа, микротвердость  $H_{\text{д}}=6100\text{--}11000$  МПа) и термическими свойствами (достаточно низкие значения ТКЛР:  $\alpha=(11\text{--}57)\cdot 10^{-7}$   $\text{K}^{-1}$ , температура деформации  $\geq 1300^\circ\text{C}$ , термостойкость на уровне  $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ ), высокой радиопрозрачностью, обусловленной низкими диэлектрическими показателями: диэлектрической проницаемостью  $\epsilon=6\text{--}7$  при  $10$  МГц и диэлектрическими потерями  $\text{tg}\delta=(4\text{--}10)\cdot 10^{-4}$  по причине отсутствия щелочных оксидов в составе ситаллов, а также высокой химической стойкостью. Высокие технические характеристики обеспечивают широкое применение кордиеритовых ситаллов в качестве радиопрозрачных материалов при изготовлении на их основе средств радиосопровождения в авиационно-космической и ракетной технике, в частности антенных обтекателей, а также изделий радиолокационных станций (элементов фазовращателей, модулей управляемых решеток).

В данной статье рассматриваются основные достижения в области синтеза, исследований и технологии ситаллов кордиеритовой системы за

последние полтора десятилетия по мировым патентным и научно-техническим данным.

#### *Роль катализаторов кристаллизации в процессах фазо- и структурообразования при синтезе кордиеритовых ситаллов*

С момента выпуска первых изделий на основе кордиеритовых ситаллов прошло более 50 лет. За этот период выполнен большой комплекс исследовательских работ: синтезированы составы ситаллов с разным соотношением основных компонентов в присутствии различных катализаторов кристаллизации, изучены термические и физико-химические свойства кордиеритовых ситаллов, определены их наиболее перспективные области применения. Так как в основе получения ситаллов лежат процессы нуклеации и последующей кристаллизации исходного стекла путем контролируемой термообработки в присутствии нуклеирующих компонентов, то наибольшее внимание уделялось исследованию структурных и фазовых превращений при их синтезе и механизму действия используемых катализаторов кристаллизации [9–22].

Созданы промышленные производства многих видов изделий на основе кордиеритовых ситаллов в различных странах мира такими фирмами, как Corning Inc. (США), Schott (Германия), Ohara Inc., Hoya, Nippon Electric Glass Co. Ltd. (Япония). В настоящее время в России кордиеритовые ситаллы производят в двух организациях: ООО «Фазар» и ОАО «ОНПП „Технология”», которые изготавливают радиопрозрачные изделия для военно-промышленного комплекса.

Однако потенциал кордиеритовых ситаллов полностью не реализован, открываются новые области их применения, и в XXI веке продолжают обширные исследования с привлечением современной экспериментальной техники, позволяющей получать информацию о процессах, управляющих на атомном уровне переходом стекла в кристаллическое состояние и обеспечивающих получение материала с объемной тонкодисперсной структурой [23–31]. Особое внимание уделяется начальным стадиям процесса кристаллизации и нуклеирующей роли каталитических добавок.

Для кордиеритовой системы наиболее распространенными катализаторами кристаллизации являются оксиды титана и циркония. На протяжении многих десятилетий в качестве основной концепции каталитического действия  $\text{TiO}_2$  рассматривался ликвационный механизм. Фазовое разделение магнийалюмосиликатных стекол при введении в состав  $\text{TiO}_2$  впервые было описано в работе [32] и интерпретировано как образование капельной фазы, обогащенной титаном. Позднее в работах [10, 33] было подтверждено, что при термообработке стекол происходит образование областей, обогащенных  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SiO}_2$ . По мнению большин-

ства исследователей [13, 19, 21, 26, 33] каталитическая роль оксида титана сводится к фазовому разделению стекла и выделению кристаллической фазы, обогащенной катализатором кристаллизации, причем выделение этой фазы может предшествовать или происходить одновременно с выделением кварцеподобного твердого раствора, переходящего с повышением температуры термообработки в стабильную фазу –  $\alpha$ -кордиерит, имеющий упорядоченную орторомбическую структуру. При применении оксида титана нуклеирующей фазой является псевдобрукитовый твердый раствор, состав которого имеет границы  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ – $\text{MgTi}_2\text{O}_5$ , причем одни авторы фиксируют присутствие  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  [25], другие отмечают наличие только  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  [34].

Согласно результатам проводимых в последние годы исследований, посвященных выяснению роли  $\text{TiO}_2$  в процессах кристаллизации стекол составов, близких к стехиометрии кордиерита [25], рассматриваются другие механизмы действия катализатора, помимо ликвационного, и определяется это исходным составом стекла. Авторы работы [25] считают, что основополагающим является создание условий, приводящих к образованию стеклофазы, обогащенной  $\text{SiO}_2$ . Это может происходить для одних составов стекол (с меньшим содержанием  $\text{MgO}$ ) за счет традиционного фазового разделения, для других – за счет первичного выделения муллита и титаната алюминия, благодаря чему остающаяся стеклофаза становится близка по составу к кварцеподобным твердым растворам.

За последние пять лет появилась серия статей [27–30], в которых с привлечением современных методов исследования – рассеяния рентгеновских лучей (SAXS), дифракции нейтронов (SANS) и моделей Монте-Карло – получило дальнейшее развитие представление о роли  $\text{TiO}_2$  в создании структурных флуктуаций, катализирующих процесс объемной кристаллизации стекол кордиеритового состава. Согласно полученным данным авторы работы [27] на микрофотографиях просвечивающей электронной микроскопии стекол стехиометрического состава кордиерита не наблюдают их ликвационной структуры, они химически гомогенны даже при содержании  $\text{TiO}_2$ : 11,1 и 15,5% (мольн.), который согласно методам SAXS и SANS однородно распределен в стекле. Его роль сводится только к повышению доли высококоординированного алюминия с координационными числами 5 и 6, который стремиться сегрегировать в кластеры и образовывать реберные связи с атомами титана. Эти комплексы включают несколько полиэдров и рассматриваются авторами как структурные флуктуации, являющиеся зародышами кристаллизации титанатных фаз состава  $(\text{MgTi}_2\text{O}_5)_{40}$ – $(\text{Al}_2\text{TiO}_5)_{60}$ , построенных из октаэдров  $\text{MgO}_6$ ,  $\text{AlO}_6$ ,  $\text{TiO}_6$  со связью по ребрам.

Относительно каталитического действия соединения  $\text{ZrO}_2$  в стеклах кордиеритовой системы существуют противоречивые мнения. По одним данным [11], на начальной стадии происходит нуклеация и рост нанокристаллов  $\text{ZrO}_2$ , которые появляются при температуре на несколько градусов выше температуры стеклования ( $T_c$ ). В той же системе, по данным работы [35],  $\text{ZrO}_2$  способствует аморфному фазовому разделению с образованием областей, обогащенных оксидом циркония, радиусом 4,5 нм. Применение современных методов исследования: просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM) и рентгеновской спектроскопии поглощения в пространственно-дисперсионной *mode* (EXAFS), позволило исследователям из французского Университета Пьера и Мари Кюри [29] предложить свое видение нуклеирующего действия  $\text{ZrO}_2$  в количестве 4% (мольн.) для стекла состава:  $1,21\text{MgO}$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $6,8\text{SiO}_2$ . Методом EXAFS установлено, что расстояние  $\text{Zr}$ – $\text{Zr}$  в исследуемом стекле составляет 0,34 нм; при статистическом распределении этого количества  $\text{ZrO}_2$  в объеме стекла расстояние  $\text{Zr}$ – $\text{Zr}$  должно быть равно 11 нм. Этот факт, по мнению авторов, свидетельствует о негетерогенном распределении  $\text{ZrO}_2$  в стекле и существовании локально упорядоченных доменов, состоящих из полиэдров  $\text{ZrO}_7$  со связью по ребрам и являющихся прекурсорами для образования нанокристаллов  $\text{ZrO}_2$  при незначительной структурной перестройке, проходящей при температуре, незначительно превышающей  $T_c$ . Их образование подтверждают данные метода HRTEM. Эти нанокристаллы образуют гетерогенные поверхности по всему объему стекла, облегчая последующую кристаллизацию других фаз. Авторы полагают, что именно в этом состоит каталитическая роль оксида циркония при синтезе изучаемой стеклокерамики.

Используя комплекс методов, включающих XANES, STEM, EDXS (энергодисперсионный рентгеновский анализ), авторами работы [30] показано, что  $\text{ZrO}_2$  действует как нуклеирующий агент стекла состава  $51,9\text{SiO}_2$ – $21,2\text{MgO}$ – $21,9\text{Al}_2\text{O}_3$ – $5,7\text{ZrO}_2$ , при этом координационное число атомов циркония меняется с 6 до 8. В исходном стекле  $\text{Zr}^{4+}$  гомогенно распределен и находится в координации, близкой к 6. После нуклеации и кристаллизации кварцеподобных твердых растворов, по данным, полученным с помощью метода дифракции нейтронов (XANES),  $\text{Zr}^{4+}$  переходит в координацию 8, что связано с образованием нанокристаллов  $\text{ZrO}_2$  тетрагональной модификации. Кроме того, основываясь на данных методов XANES и EDXS, сделано предположение о том, что вторичные сферические нанокристаллы  $\text{ZrO}_2$  внедряются в матрицу кварцеподобных твердых растворов. Установленные структурные перестройки катализируют процесс объемной кристаллизации кордиеритовых стекол.

### Исследования в области разработки новых составов кордиеритовых ситаллов

Помимо проведения научно-теоретических исследований продолжают работы по синтезу новых составов стекол кордиеритовой системы, улучшению их технологических свойств и расширению областей их практического применения.

Кордиеритовые ситаллы широко используются для производства изделий электронной техники, преимущественно фазовращателей, модулей управляемых решеток, обладающих малыми диэлектрическими потерями в СВЧ-диапазоне в сочетании с относительно высокой диэлектрической проницаемостью. В российском патенте [36] был разработан стеклокристаллический материал для СВЧ-техники с заданными и поддерживаемыми в определенных пределах значениями диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь. Стекло для его получения содержит, % (по массе): (35,5–38,5) SiO<sub>2</sub>, (22,8–25,5) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (20–22,7) MgO, (16,2–18,8) TiO<sub>2</sub>; его подвергают термообработке по режиму: нагрев до температуры 1170–1240°C со скоростью 80–300°C/ч, выдержка при этой температуре в течение 4–7 ч, охлаждение до комнатной температуры со скоростью 80–200°C/ч. Полученный стеклокристаллический материал имеет  $\epsilon=7-7,5$ ;  $\text{tg}\delta\leq(2-3)\cdot 10^{-4}$  при  $10^{10}$  Гц.

Однако вышеприведенный состав обладает высокими значениями ТКЛР:  $\alpha=(45-60)\cdot 10^{-7}$  K<sup>-1</sup> и имеет низкое значение предела прочности при изгибе  $\sigma_{в.и}=40-70$  МПа, в связи с этим в патенте ООО «Центр обслуживания и информации» [37] предложено в шихту вводить аэросил с размером частиц SiO<sub>2</sub> в интервале 15–30 нм, удельной поверхностью  $175\pm 25$  м<sup>2</sup>/г с содержанием Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:  $\leq 0,003\%$  (по массе), плакированный вакуумно-дуговым способом пленкой TiO<sub>2</sub> марки А-175 толщиной 5–20 нм. Количество TiO<sub>2</sub> составляет 0,1% (по массе). Это позволило получить ситалл с равномерно распределенным TiO<sub>2</sub> по объему, с ТКЛР:  $\alpha=(36-40)\cdot 10^{-7}$  K<sup>-1</sup>, пределом прочности при изгибе  $\sigma_{в.и}=100-115$  МПа,  $\epsilon=7,15-7,4$ ;  $\text{tg}\delta=(1,9-3)\cdot 10^{-4}$  при  $10^{10}$  Гц.

Американской фирмой Corning Inc. разработана кордиеритовая стеклокерамика с высокой теплопроводностью [38], на основе которой методом проката с применением рифленых валов возможно изготовление микроструктурированных стеклокерамических подложек для применения в приборах оптической литографии, термоэлектрических приборах, при изготовлении термореакторов. Разработанные кордиеритовые материалы имеют ТКЛР в температурном диапазоне 0–300°C:  $\alpha=50\cdot 10^{-7}$  K<sup>-1</sup>, теплопроводность  $\geq 2,5$  Вт/(м·К).

Фирма Shott (Германия) предложила состав стеклокерамики, % (по массе): (35–60) SiO<sub>2</sub>, (4–10) B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (0–10) P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, (16,5–40) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (1–10) TiO<sub>2</sub>, (0–8) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, (0–6) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (1–10) ZrO<sub>2</sub>, (6–20) MgO, (0–10) CaO, (0–4) SrO, (0–8) BaO, (0–4) ZnO, (0–4)

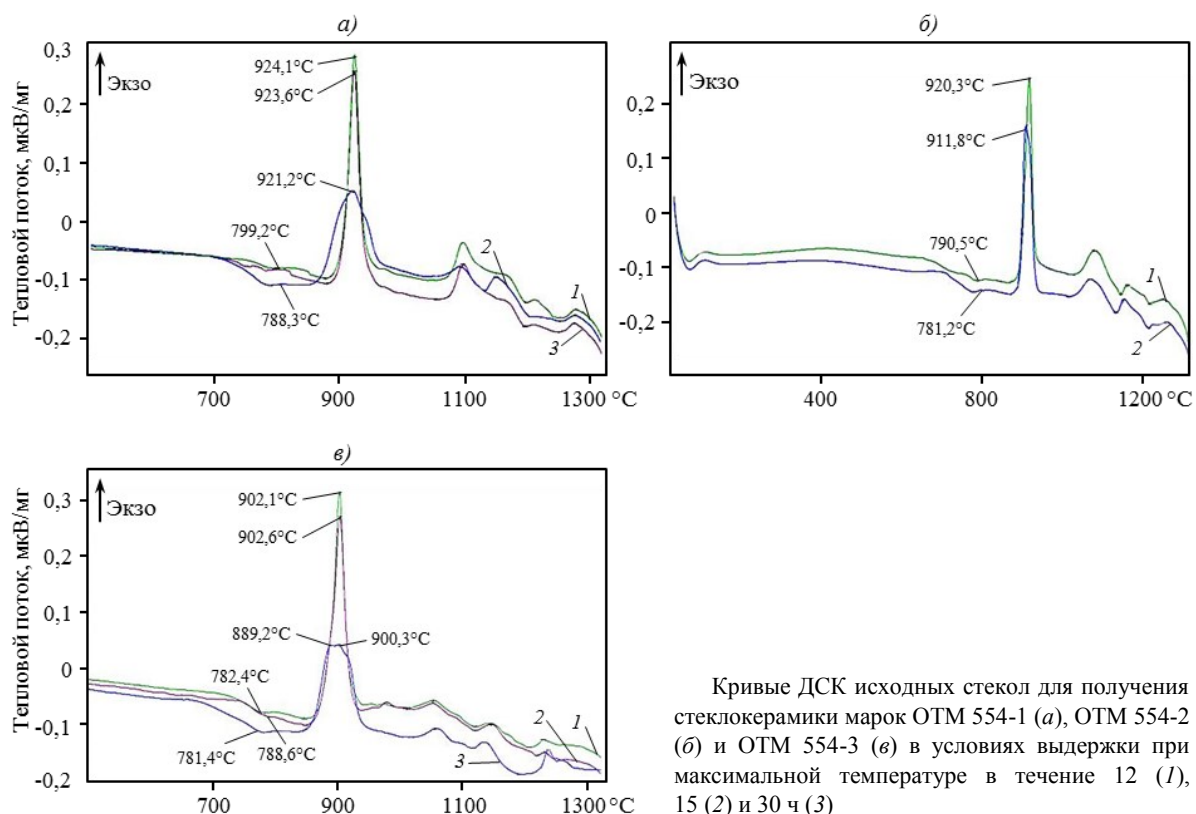
(SnO<sub>2</sub>+CeO<sub>2</sub>) и (0–4) (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>+Cl<sup>-</sup>), которую можно вырабатывать флоат-методом. Данная стеклокерамика может быть прозрачной и применяться как подложка для нанесения полупроводниковых тонких слоев – в частности, тонкого слоя кремния при производстве дисплеев или элементов солнечных батарей [39].

В XXI веке в ведущих странах мира разработано и синтезировано большое количество стеклокристаллических материалов на основе системы MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>, предназначенных для изготовления подложек для носителей информации. Этот вид материалов должен отвечать следующему комплексу требований: иметь хорошую обрабатываемость поверхности, обеспечивающую гладкую, однородную поверхность с малой шероховатостью, высокие модуль упругости, прочность и термостойкость. Японские фирмы Kabushiki Kaisha Ohara, Hoya Corporation, Minolta Co. Ltd. разработали различные стеклокерамические композиции для подложки дисков, предназначенных для записи информации [40–42].

Представляет существенный интерес кордиеритовая стеклокерамика, сочетающая низкий ТКЛР и высокую трещиностойкость, отличающаяся высокой микротвердостью, высоким модулем упругости, низкой плотностью, хорошими термической стабильностью и диэлектрическими свойствами. Это позволяет сравнивать ее с нитридом кремния, который находит широкое применение, замещая металлы в турбинах. Однако при получении Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в отличие от кордиеритовой стеклокерамики требуется применение горячего прессования и необходимы высокие температуры обжига, в то время как изделия из кордиеритового стекла можно получать различными методами прессования. Очень важно, что кордиеритовая стеклокерамика устойчива к окислению в отличие от нитрида кремния. Согласно изобретению [43] кордиеритовая стеклокерамика должна включать по крайней мере три кристаллические фазы:

- первая фаза – преимущественно кордиерит в количестве 50–80% (объемн.);
- вторая фаза представляет собой титанат в количестве 8–20% (объемн.);
- третья фаза – до 20% (объемн.) из группы – анортит, энстатит, форстерит, Sr- или Ba-анортит, шпинель, сапфирин, муллит или ксонотлит.

Эта стеклокерамика содержит, % (по массе): (35–50) SiO<sub>2</sub>, (10–35) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (10–25) MgO, (7–20) TiO<sub>2</sub>, до 5 CaO, до 10 SrO, до 5 F. Кордиеритовая стеклокерамика заявляемых составов имеет следующие свойства: ТКЛР:  $\alpha=(20-50)\cdot 10^{-7}$  K<sup>-1</sup>;  $K_{1\epsilon}=2,5-6$  МПа $\sqrt{м}$ ; твердость по Кнупу – более 800; модуль упругости  $\geq 10$  ГПа; предел прочности при изгибе  $\geq 200$  МПа; термическую стабильность – до 1200°C; плотность 2,5–2,9 г/см<sup>3</sup>.



Кривые ДСК исходных стекол для получения стеклокерамики марок ОТМ 554-1 (а), ОТМ 554-2 (б) и ОТМ 554-3 (в) в условиях выдержки при максимальной температуре в течение 12 (1), 15 (2) и 30 ч (3)

### Основные свойства разработанных ситаллов

Свойства	Значения параметров
ТКЛР: $\alpha \cdot 10^7, K^{-1}$	18–20
Тангенс угла диэлектрических потерь ( $\operatorname{tg} \delta$ ) на частоте $10^{10}$ Гц при температуре, °С:	
20	0,0005–0,0009
1200	<100
Диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon$ ) на частоте $10^{10}$ Гц	6,3–6,9
Изменение диэлектрической проницаемости ( $\Delta\epsilon$ ) в интервале температур 20–1200°С, %	$\leq 2$
Плотность, $кг/м^3$	2615±20

### Результаты

Одним из основных применений кордиеритовой стеклокерамики остается изготовление на их основе антенных обтекателей для ракет. Обтекатели должны быть устойчивы к любым реальным воздействиям. В условиях эксплуатации они должны сохранять свои радиотехнические и прочностные свойства, противостоять резким перепадам температур и в связи с этим иметь низкое значение ТКЛР. Для этого в ОНПП «Технология» разработан стеклокристаллический материал, содержащий следующие компоненты, % (по массе): (43,8–52,5)  $SiO_2$ , (24,6–30,2)  $Al_2O_3$ , (9,3–11,9)  $MgO$ , (8,8–12,9)  $TiO_2$ , (0,1–1,9)  $As_2O_3$ , (0–1,5)  $ZnO$ , (0–2,5)  $CeO_2$ , (0,1–7,5) фторопол [44]. Установлено, что сочетание компонентов в заявляемом количественном соотношении и выбранного режима термообработки с максимальной температурой

кристаллизации 1270–1320°С позволяет получить стеклокристаллический материал с низким значением ТКЛР, добиться термостабилизации диэлектрической проницаемости вплоть до 1200°С, снизить температуру варки до  $(1550 \pm 10)^\circ C$ . Кроме того, уменьшение концентрации оксида магния снижает агрессивность расплава стекломассы по отношению к огнеупору, что продлевает срок службы стекловаренной печи.

В ОНПП «Технология» также проведены работы по созданию опытно-промышленной технологии радиопрозрачных стеклокристаллических материалов на основе кордиерита. Опытно-промышленные варки проводили в ванной печи периодического действия емкостью 1200 кг с электроплавленным корундом в качестве огнеупора стекловаренного бассейна, поскольку этот вид огнеупора обладает наибольшей устойчивостью к

расплавам магнийалюмосиликатных стекол. Максимальная температура варки составляла  $(1550 \pm 10)^\circ\text{C}$ .

Структура и свойства ситаллов, в особенности ситаллов кордиеритового состава, определяются не только их химическим составом, но в существенной степени температурно-временными условиями варки, выработки, отжига, т. е. так называемым «тепловым прошлым» стекла. В связи с этим в работе исследовали влияние температурно-временных и окислительно-восстановительных условий варки на кристаллизационные свойства стекол. На рисунке приведены данные дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) исходных стекол в зависимости от продолжительности выдержки расплава при максимальной температуре.

Видно, что увеличение продолжительности выдержки расплава стекломассы при максимальной температуре варки приводит к снижению кристаллизационной способности, на что указывают изменения в области температуры трансформации и размытость пика первого экзоэффекта.

Еще более ощутимым является влияние газовой среды стекловаренной печи, которое заключалось в изменении количества кристаллических фаз, вида первичных продуктов кристаллизации, последующих превращений, предшествующих образованию кордиерита, фазового состава конечного материала. В результате проведения опытно-промышленных варок установлено, что при синтезе стекол с оксидом титана необходима окислительная среда, что достигалось как введением оксида мышьяка совместно с азотнокислым аммонием, так и бурлением, т. е. пропусканием кислорода через расплав стекломассы.

С учетом результатов изучения кристаллизационной способности синтезированных стекол в

качестве оптимального, с точки зрения требуемых диэлектрических и термических свойств, был принят двухступенчатый режим кристаллизации с максимальной температурой термообработки  $1240\text{--}1320^\circ\text{C}$  в зависимости от состава стекла.

При проведении исследования установлено, что для получения кордиеритовых ситаллов со стабильным и однородным фазовым составом, а следовательно, с хорошей воспроизводимостью свойств, необходимо строгое постоянство температурных и окислительно-восстановительных условий варки и ситаллизации.

Основные свойства разработанных радиопрозрачных кордиеритовых ситаллов, полученных в опытно-промышленных условиях по оптимальным режимам варки и термообработки, приведены в таблице.

### Заключение

Проведен анализ современного состояния научно-теоретических исследований и технологических достижений в области радиопрозрачных кордиеритовых ситаллов в России и ведущих странах мира.

Показано, что, несмотря на то, что первые изделия на основе кордиеритовой стеклокерамики были получены более 50 лет тому назад, интерес исследователей и производителей к этому классу стеклокристаллических материалов не ослабевает благодаря уникальности их термических, физико-химических и диэлектрических свойств.

Приведены результаты научно-исследовательских и технологических работ по созданию опытно-промышленной технологии радиопрозрачных стеклокристаллических материалов на основе кордиерита, выполненных в ОАО «ОНПП „Технология”».

### ЛИТЕРАТУРА

1. Zanotto E.D. A Bright future for glass-ceramics // American ceramic society bulletin. 2010. V. 89. №8. P. 19–27.
2. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.С., Севастьянов В.Г. Высокотемпературные конструкционные композиционные материалы на основе стекла и керамики для перспективных изделий авиационной техники // Стекло и керамика. 2012. №4. С. 7–11.
3. Чайникова А.С., Орлова Л.А., Попович Н.В., Лебедева Ю.Е., Солнцев С.С. Дисперсно-упрочненные композиты на основе стекло/стеклокристаллических матриц: свойства и области применения (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2014. №3. С. 45–54.
4. Чайникова А.С., Орлова Л.А., Попович Н.В., Лебедева Ю.Е., Солнцев С.С. Функциональные композиты на основе стекло/стеклокристаллических матриц и дискретных наполнителей: свойства и области применения // Авиационные материалы и технологии. 2014. №S6. С. 52–58.
5. Щетанов Б.В., Балинова Ю.А., Люлюкина Г.Ю., Соловьева Е.П. Структура и свойства непрерывных поликристаллических волокон  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  // Авиационные материалы и технологии. 2012. №1. С. 13–17.
6. Щетанов Б.В., Купцов Р.С., Свистунов В.И. Методы получения монокристаллических волокон оксида алюминия для создания композиционных материалов и высокотемпературной волоконной оптики // Труды ВИАМ. 2013. №4. Ст. 01 (viam-works.ru).
7. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А., Балинова Ю.А. Перспективные армирующие высокотемпературные волокна для металлических и керамических композиционных материалов // Труды ВИАМ. 2013. №2. Ст. 05 (viam-works.ru).
8. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Уварова Н.Е. Исследования методом инфракрасной спектроскопии структурных изменений гелей в процессе

- термической обработки при получении высокотемпературных стеклокерамических материалов по золь-гель технологии //Авиационные материалы и технологии. 2011. №2. С. 22–25.
9. Gregory A.G., Veasey T.J. The crystallization of cordierite glass: Review //Journal of Materials Science. 1971. №6. P. 1312–1321.
  10. Loshmanov A.A., Sigaev V.N., Khodakovskaya R.Y., Pavlushkin N.M., Yamzin I.I. Small-angle neutron scattering on silica glasses containing titania //J. Appl. Cryst. 1974. №7. P. 207–210.
  11. Zdaniewski W. DTA and X-ray analysis study of nucleation and crystallization of  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  glasses containing  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$  and  $CeO_2$  //J. Amer. ceram. Soc. 1975. V. 58. №5–6. P. 163–169.
  12. Тыкачинский И.Д. Проектирование и синтез стекол и ситаллов с заданными свойствами. М.: Стройиздат. 1977. 145 с.
  13. Barry T.I., Cox J.M., Morrell R.J. Cordierite glass-ceramic – effect of  $TiO_2$  and  $ZrO_2$  content on phase sequence during heat treatment //Journal of Materials Science. 1978. №13. P. 594–610.
  14. Ходаковская Р.Я. Химия титансодержащих стекол и ситаллов М.: Химия. 1978. 284 с.
  15. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. М.: Стройиздат. 1979. 540 с.
  16. McMillan P.W. Glass ceramic. London and New York: Academic Press. 1979. 285 p.
  17. Стрнад С. Стеклокристаллические материалы. М.: Стройиздат. 1988. 256 с.
  18. Бобкова Н.М., Силич Л.М. Бесщелочные ситаллы и стеклокристаллические материалы. Минск: Наука і Тэхніка. 1992. 278 с.
  19. Pinckney L.R., Beall G.H. Nanocrystalline non-alkali glass-ceramics //J. of Non-Crystalline Solids. 1997. V. 219. P. 219–227.
  20. Саркисов П.Д. Направленная кристаллизация стекла – основа получения многофункциональных стеклокристаллических материалов. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 1997. 218 с.
  21. Fokin V.M., Zanutto E.D. Surface and volume nucleation and growth in  $TiO_2$  cordierite glasses //J. of Non-Crystalline Solids. 1999. №246. P. 115–127.
  22. Beall G.H., Pinckney L.R. Nanophase glass-ceramics //J. Amer. Cer. Soc. 1999. V. 82. P. 5–16.
  23. Carl G., Höche T., Voigt B. Crystallisation behaviour of a  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2-ZrO_2$  glass //Physics and Chemistry of Glasses. 2002. V. 43. P. 256–258.
  24. Wange P., Hoche T., Russel C. Microstructure-property relationship in high strength  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$  glass-ceramics //J. of Non-Cryst. Solids. 2002. V. 298. P. 137–145.
  25. Weaver D.T., Van Aken D.C., Smith J.D. The role of  $TiO_2$  and composition in the devitrification of near-stoichiometric cordierite //Journal of Materials Science. 2004. V. 39. P. 51–59.
  26. Stoch L., Lelatkó J. Mechanisms of crystal structure organization in magnesium aluminosilicate glass: HREM and analytical study //European Journal of Glass Science and Technology Part A. 2008. V. 48. P. 183–188.
  27. Guignard M., Cormier L., Montouillout V., Menguy N., Massiot D., Hannon A. Environment of titanium and aluminum in a magnesium aluminosilicate glass //Journal of Physics: Condensed Matter. 2009. V. 21. P. 1–10.
  28. Guignard M., Cormier L., Montouillout V., Menguy N., Massiot D. Structural fluctuations and role of Ti as nucleating agent in an aluminosilicate glass //J. of Non-Cryst. Solids. 2010. №356. P. 1368–1373.
  29. Dargaud O., Cormier L., Menguy N., Galois L., Calas G., Papin S., Querel G., Olivi L. Structural role of  $Zr^{4+}$  as a nucleating agent in a  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  glass-ceramics: A combined XAS and HRTEM approach //Journal of Non-Crystalline Solids. 2010. №356. P. 2928–2934.
  30. Patzig C., Höche T., Hu Y., Ikeno H., Krause M., Dittmed M., Gawronski A., Rüssel C., Tanaka I., Henderson G.S. Zr coordination change during crystallization of  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$  glass ceramics //Journal of Non-Crystalline Solids. 2013. V. 384. P. 47–54.
  31. Shu-Ming Wang, Feng-Hua Kuang, Qing-Zhi Yan, Chang-Chun Ge, Long-Hao Qi. Crystallization and infrared radiation properties of iron ion doped cordierite glass-ceramics //J. of Alloys and Compounds. 2011. №509. P. 2819–2823.
  32. Maurer R.D. Crystal nucleation in a glass containing titania //J. Appl. Phys. 1962. V. 33. P. 2132–2139.
  33. Lembke U., Bruckner R., Kranold R., Hoche T.-I. Phase Formation Kinetics in a Glass Ceramic Studied by Small-Angle Scattering of X-rays and Neutrons and by Visible-Light Scattering //Journal of Applied Crystallography. 1997. №30. P. 1056–1064.
  34. Furic K., Stoch L., Dutkiewicz J. Raman study of  $TiO_2$  role in  $SiO_2-Al_2O_3-MgO-TiO_2-ZnO$  glass crystallization //Spectrochim Acta. 2005. V. 61. P. 1653–1659.
  35. Neilson G. Phase separation in glass and glass-ceramic systems //Discuss. Faraday Soc. 1970. V. 50. P. 145–154.
  36. Стеклокристаллический материал для СВЧ-техники: пат. 2393124 Рос. Федерация; опубл. 27.06.2010.
  37. Стеклокристаллический материал для СВЧ-техники: пат. 2498953 Рос. Федерация; опубл. 20.11.2013.
  38. Tough cordierite glass-ceramics: pat. 7465687 US; publ. 16.12.2008.
  39. Glass ceramic and method of producing the same: pat. 7300896 US; publ. 27.11.2007.
  40. Substrate for information recording medium and magnetic recording medium composed of crystallized glass: pat. 7015161 US; publ. 21.03.2006.
  41. Glass with high proportion of zirconium-oxide and its uses: pat. 6627567 US; publ. 30.09.2003.
  42. Crystallized glass for information recording medium: pat. 7264894 US; publ. 04.09.2007.
  43. Tough cordierite glass-ceramics: pat. 2007/0281850 US; publ. 06.12.2007.
  44. Стеклокристаллический материал: пат. 2374190 Рос. Федерация; опубл. 07.11.2009.