

ВЛИЯНИЕ ОКСИДА ИТТРИЯ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $MgO-Al_2O_3-SiO_2$, НУКЛЕИРОВАННЫХ СМЕСЬЮ ДИОКСИДОВ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ, И ПРОЗРАЧНОСТЬ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

© 2015 г. И. П. Алексеева^{*}, канд. хим. наук; О. С. Дымшиц^{*}, канд. хим. наук;
А. А. Жилин^{*}, канд. хим. наук; М. Д. Михайлов^{*}, док. хим. наук;
А. А. Хубецов^{*,**}, аспирант

^{*}Научно-исследовательский и технологический институт оптического материаловедения
Всероссийского научного центра “Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова”,
Санкт-Петербург

^{**}Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Санкт-Петербург

E-mail: khubezov@gmail.com

Стеклокристаллические материалы системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ используются для производства изделий с низкими диэлектрическими потерями в сверхвысокочастотной области спектра, высокой механической прочностью и термостабильностью диэлектрических свойств. Некоторые стеклокристаллические материалы этой системы также прозрачны в видимой области спектра. В работе исследованы фазовые превращения при кристаллизации стекол системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ с добавкой оксида иттрия, нуклеированных смесью диоксидов титана и циркония. Обнаружено выделение наноразмерных кристаллических фаз, не фиксировавшихся ранее в этой системе. Предложен механизм влияния оксида иттрия на процессы фазового разделения. Диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь на частоте 10^{10} Гц стеклокристаллических материалов со смешанным нуклеатором кристаллизации сопоставлены с фазовым составом образцов.

Ключевые слова: оксид иттрия, стеклокристаллические материалы, нуклеатор кристаллизации, фазовые превращения, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь.

Коды OCIS: 160.0160, 160.2750, 160.4670, 160.5690, 350.4010

Поступила в редакцию 06.02.2015

Введение

Стеклокристаллические материалы (СКМ) представляют собой композиционные материалы, полученные путем направленной кристаллизации стекла, в состав которого, как правило, входит нуклеатор кристаллизации – специальная добавка, приводящая к образованию равномерно распределенных по всему объему стекла центров кристаллизации, что обеспечивает образование мелкодисперсных фаз при кристаллизации. Природа действия нуклеатора может быть различной: в одних случаях это образование мелких кристаллов, выступающих как зародыши для последующей кристаллизации другой фазы, в других наблюдается ликвационный распад, также приводящий к воз-

никновению развитой поверхности раздела, на которой происходит дальнейшая кристаллизация [1, 2].

Поскольку влияние даже одного и того же нуклеатора кристаллизации на процессы объемной кристаллизации в стеклах магниево-алюмосиликатной системы различно для стекол разных составов, кратко остановимся на сложившихся представлениях о влиянии природы смешанного нуклеатора кристаллизации – диоксидов титана и циркония (TiO_2 и ZrO_2), на механизмы фазовых превращений, основываясь на работах, посвященных исследованиям стекол составов, близких к кордиериту $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$.

В настоящее время общепризнанной является точка зрения, согласно которой диоксид

титана вызывает метастабильную ликвацию, приводящую к образованию развитой поверхности раздела фаз [3–5]. Совокупность рентгеновских и спектроскопических данных позволяет утверждать, что процессы ликвационного распада в таких стеклах протекают по-разному в зависимости от концентрации TiO_2 , наличия или отсутствия термообработки на стадии предситаллизации, ее температуры и длительности. В процессе ликвационного распада стекол с диоксидом титана в качестве нуклеатора во многих случаях возникают три аморфные фазы: магниевоалюмотитанатная, алюмомагниевая, содержащая незначительное количество SiO_2 , и третья, остаточная стеклофаза, обогащенная диоксидом кремния [6, 7].

Механизм действия диоксида циркония имеет другую природу. Установлено, что первичным процессом является формирование тетрагональных кристаллов ZrO_2 [8, 9], вызывающих распад и объемную кристаллизацию магниевоалюмосиликатного стекла. На механизмы фазовых превращений влияют как состав исходного стекла, так и концентрация ZrO_2 [9, 10].

Смесь TiO_2 и ZrO_2 , показавшая себя прекрасным нуклеатором кристаллизации стекол литиевоалюмосиликатной системы, оказалась заметно менее эффективным нуклеатором для ситаллизирующихся стекол магниевоалюмосиликатной системы [11–16]: 8–10 мол % – таково суммарное количество TiO_2 и ZrO_2 , обеспечивающее объемную кристаллизацию в стеклах магниевоалюмосиликатной системы [11, 12, 15, 16], что примерно в два раза больше, чем требуется для стекол литиевоалюмосиликатной системы [13, 14]. Уже исходные рентгеноаморфные стекла оказываются неоднородными, содержащими ликвационные области, предположительно обогащенные оксидами Mg, Al, Ti и Zr. Из них в дальнейшем выделяются и растут кристаллы $ZrTiO_4$, а алюмотитанаты магния не образуются. В работах [11, 15] обнаружено, что, как и в случае диоксида титана, механизм и характер фазовых превращений зависят от концентраций TiO_2 и ZrO_2 .

Как отмечалось выше, система $MgO\cdot Al_2O_3\cdot SiO_2$ является одной из систем, имеющих большое практическое значение для создания СКМ с хорошими прозрачностью в сверхвысокочастотной (СВЧ) области и термомеханическими свойствами [1, 17]. Прозрачность в СВЧ области определяется значением тангенса угла диэлектрических потерь $tg\delta$, определяемого как

отношение мнимой и действительной части комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$. В работе исследуются влияния введения переменных количеств оксида иттрия (до 5 мол %) и режима термической обработки (до 1200 °C) на закономерности фазовых превращений в этих стеклах, а также влияние фазового состава полученных СКМ на прозрачность в СВЧ области.

Экспериментальная часть

Для исследования были синтезированы модельные стекла магниевоалюмосиликатной системы, по составу близкие к кордиериту ($2MgO\cdot 2Al_2O_3\cdot 5SiO_2$): 20 MgO, 20 Al_2O_3 , 60 SiO_2 (мол %), нуклеированные смесью ZrO_2 (6 мол %) и TiO_2 (6 мол %), без оксида иттрия и с добавками 0,5–5 мол % Y_2O_3 . Синтез осуществлялся в платинородиевом тигле при температуре 1600 °C в течение 6 ч с гомогенизацией расплава принудительным перемешиванием, стекла отливались на холодную металлическую плиту. Отжиг проводился при 640 °C, полученные стекла прошли термообработку по одностадийным режимам при температурах в диапазоне 800–1200 °C, длительность одной процедуры составляла 6 ч. Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных СКМ проводился на дифрактометре *Shimadzu XRD-6000* с излучением CuK_{α} и никелевым фильтром в интервале углов $2\theta = 10\text{--}60^\circ$. Размеры кристаллов, а также параметры ячеек определялись по методу Ритвельда с использованием программы *Maud* [18]. Для измерения диэлектрических свойств на частоте 10^{10} Гц использовался волноводный метод [19].

Результаты

Фазовые превращения в стекле, содержащем 6 ZrO_2 , 6 TiO_2 (мол %)

На рис. 1 приведены дифрактограммы СКМ, полученных в результате одностадийной термообработки. Эксперимент показал, что предварительная термообработка ни при 750 °C, ни при 800 °C не привела к изменениям в фазовом составе СКМ, прошедших термообработку в интервале температур 850–1200 °C, по сравнению с одностадийной термообработкой. Поэтому результаты РФА образцов, полученных

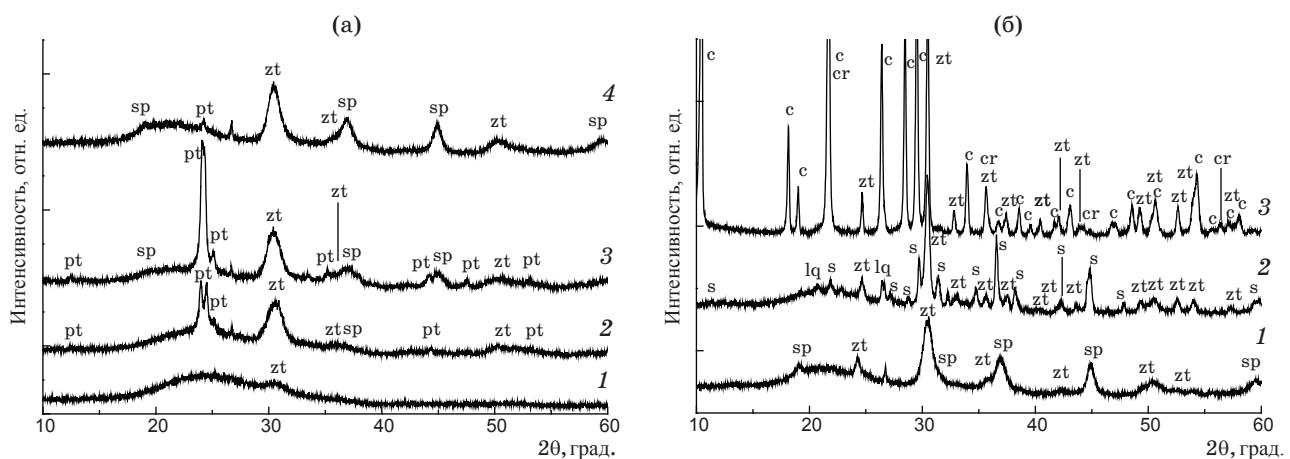


Рис. 1. Дифрактограммы образцов исходного стекла и СКМ состава (мол %) 20 MgO, 20 Al₂O₃, 60 SiO₂, 6 ZrO₂, 6 TiO₂, полученных в результате одностадийной термообработки в течение 6 ч при температурах 850–950 °C (а, 1 – исходное стекло, 2 – 850, 3 – 900, 4 – 950 °C), 1000–1200 °C (б, 1 – 1000, 2 – 1100, 3 – 1200 °C). Фазы обозначены: lq – α -кварц, с – кордиерит (2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂), sp – алюмомагниевая шпинель (MgAl₂O₄), s – сапфирин (7MgO·9Al₂O₃·3SiO₂), cr – кристобалит (SiO₂), zt – титанат циркония (ZrTiO₄), pt – магниевоалюминосиликатная петалитоподобная фаза.

в условиях двухстадийной термообработки, не приводятся.

Как можно видеть на рис. 1, исходное стекло не является рентгеноаморфным, и образование нанокристаллов ZrTiO₄ происходит уже на этапе отлива расплава и отжига стекла. В процессе термообработки при 850 °C продолжает выделяться титанат циркония, появляются шпинель и магниевый петалит. На дифрактограмме образца, прошедшего термообработку при 900 °C, интенсивность линий магниевого петалита и алюмомагниевой шпинели возрастает. Магниевый петалит при температуре 950 °C наблюдается в небольших количествах. СКМ в основном состоит из нанокристаллов титаната циркония, шпинели и остаточного стекла. СКМ, полученный в результате термообработки при температуре 1000 °C, состоит из нанокристаллов титаната циркония, шпинели и остаточного стекла, причем количество и размер кристаллов возрастают по сравнению с результатами предыдущей термообработки. Кристаллические фазы СКМ, полученного при 1100 °C – сапфирин и титанат циркония. СКМ, подвергшийся термообработке при 1200 °C, содержит две кристаллические фазы – кордиерит и титанат циркония. Максимум диффузного рассеяния, обнаруженный в температурном интервале до 1100 °C включительно, постепенно меняет свое положение, смещаясь в область углов 2θ, характерных для кварцевого стекла. Образцы СКМ теряют прозрачность, начиная с температуры 1000 °C.

Фазовые превращения в стекле, содержащем 6 ZrO₂, 6 TiO₂, 3 Y₂O₃ (мол %)

Фазовые превращения при термообработке стекла, содержащего оксид иттрия, детально рассмотрены на примере образца с концентрацией оксида иттрия 3 мол %. Дифрактограммы стекол, прошедших термообработку по одностадийным режимам, представлены на рис. 2. Из данных эксперимента следует, что исходное стекло, в отличие от стекла без Y₂O₃ (рис. 1), рентгеноаморфно. Первая кристаллическая фаза – титанат-цирконат иттрия Y₂(Ti_{1-x}Zr_x)₂O₇ со структурой дефектного флюорита выделяется при температуре 850 °C. В процессе термообработки при температуре 900 °C на дифрактограмме появляются линии магниевого петалита, интенсивность которых значительно возрастает в результате термообработки при 950 °C, во время которой начинает выделяться алюмомагниевая шпинель. Магниевый петалит не кристаллизуется в образцах, обработанных при 1000 °C. При температуре 900 °C также образуется небольшое количество кварцеводобного твердого раствора со структурой β -кварца, которое резко увеличивается при температуре 950 °C и уменьшается при 1000 °C. В интервале температур 950–1000 °C наблюдается возникновение новой кристаллической фазы, природа которой на данный момент не определена (x-фаза). По-видимому она образуется из флюоритоподобной фазы вследствие структурных перестроек. Одновремен-

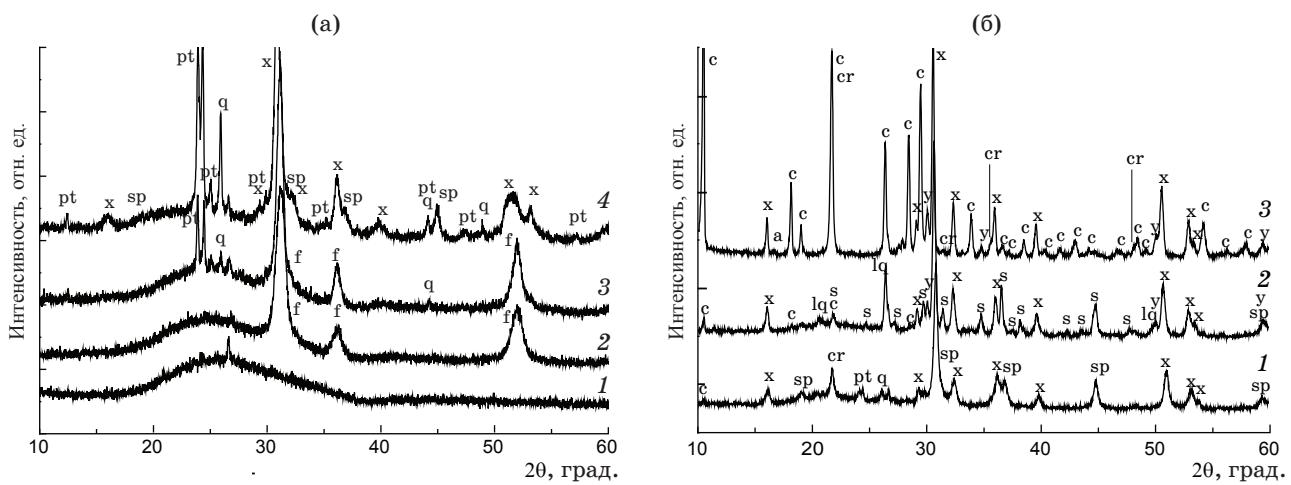


Рис. 2. Дифрактограммы образцов исходного стекла и СКМ состава (мол %) 20 MgO, 20 Al₂O₃, 60 SiO₂, 6 TiO₂, 6 ZrO₂ и 3 Y₂O₃, полученных в результате одностадийной термообработки в течение 6 ч при температурах 850–950 °C (а, 1 – исходное стекло, 2 – 850, 3 – 900, 4 – 950 °C), 1000–1200 °C (б, 1 – 1000, 2 – 1100, 3 – 1200 °C). Фазы обозначены: q – твердый раствор со структурой β -кварца (MgO·Al₂O₃·nSiO₂), lq – α -кварц, с – кордиерит (2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂), sp – алюмомагниевая шпинель (MgAl₂O₄), s – сапфирин (7MgO·9Al₂O₃·3SiO₂), cr – кристобалит (SiO₂), pt – магниевоалюмосиликатная петалитоподобная фаза, у – диоксид циркония (куб.), стабилизированный иттрием, f – фаза состава Y₂(Ti_{1-x}Zr_x)₂O₇ со структурой флюорита, x – x-фаза.

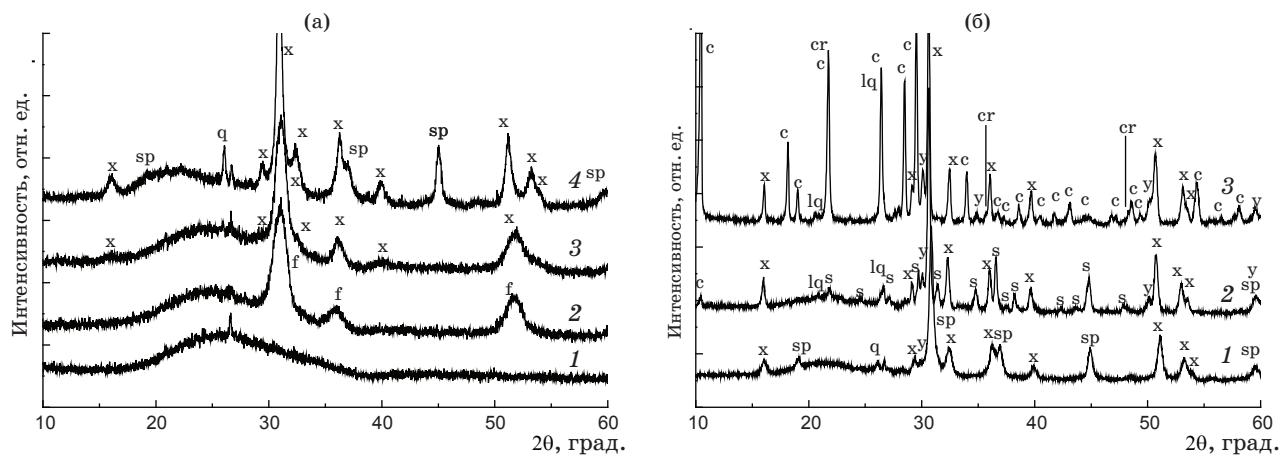


Рис. 3. Дифрактограммы образцов исходных стекол и СКМ состава (мол %) 20 MgO, 20 Al₂O₃, 60 SiO₂, 6 TiO₂, 6 ZrO₂ и 3 Y₂O₃, полученных в результате двухстадийной термообработки, первая стадия при температуре 750 °C, вторая стадия – при 850–950 °C (а, 1 – исходное стекло, 2 – 850, 3 – 900, 4 – 950 °C), 1000–1200 °C (б, 1 – 1000, 2 – 1100, 3 – 1200 °C) в течение 6 ч. Фазы обозначены: q – твердый раствор со структурой β -кварца (MgO·Al₂O₃·nSiO₂), lq – α -кварц, с – кордиерит (2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂), sp – алюмомагниевая шпинель (MgAl₂O₄), s – сапфирин (7MgO·9Al₂O₃·3SiO₂), cr – кристобалит (SiO₂), у – диоксид циркония (куб.), стабилизированный иттрием, f – фаза состава Y₂(Ti_{1-x}Zr_x)₂O₇ со структурой флюорита, x – x-фаза.

но кристаллизуется кубическая модификация диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия. При 1000 °C образуется кристобалит, который присутствует только при этой температуре. При 1100 °C образуются α -кварц и сапфирин. В СКМ, полученных в результате термообработки при 1200 °C, кристаллизуются

кордиерит, x-фаза и диоксид циркония, стабилизированный иттрием.

В СКМ, полученном с использованием предварительной термообработки (рис. 3), при 850 °C возникает единственная кристаллическая фаза – титанат-цирконат иттрия со структурой дефектного флюорита. Термообработка

при 900 °C приводит к выделению x-фазы, а при 950 °C дополнительно к x-фазе появляются шпинель и небольшое количество кварцеподобного твердого раствора со структурой β -кварца. При 1000 °C дополнительно к перечисленным выше фазам образуется ZrO_2 , стабилизированный иттрием, и уменьшается количество кварцеподобного твердого раствора. При 1100 °C кристаллизуются сапфирин, α -кварц, а также кордиерит в небольшом количестве. При 1200 °C выделяются большое количество кордиерита, а также α -кварц, ZrO_2 , стабилизированный иттрием, кристобалит и значительное количество x-фазы.

Прозрачность пропадает при переходе от непорядоченной фазы со структурой флюорита к x-фазе при наличии предварительной термообработки (900 °C) или, в случае ее отсутствия, при появлении кристаллов кварцеподобных твердых растворов (900 °C).

Фазовые превращения в стеклах, содержащих 6 ZrO_2 , 6 TiO_2 и переменное количество Y_2O_3

Исследовались стекла, содержащие 0,5–4 мол % Y_2O_3 . Согласно данным РГА, в исходных стеклах, содержащих 0,5–2 мол % оксида иттрия, выделяются кристаллы $ZrTiO_4$. Исходные стек-

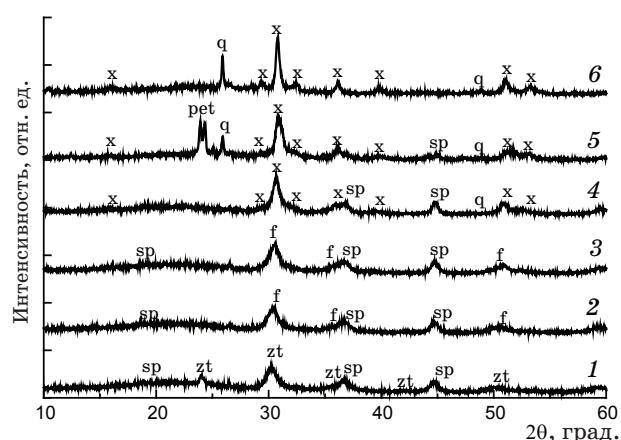


Рис. 4. Дифрактограммы СКМ с различным содержанием Y_2O_3 (1 – без Y_2O_3 , 2 – 0,5 Y_2O_3 , 3 – 1 Y_2O_3 , 4 – 2 Y_2O_3 , 5 – 3 Y_2O_3 , 6 – 4 Y_2O_3), полученных в результате одностадийной термообработки при температуре 950 °C в течение 6 ч. Фазы обозначены q – твердый раствор со структурой β -кварца ($MgO \cdot AlO_3 \cdot nSiO_2$), sp – алюмомагниевая шпинель ($MgAl_2O_4$), pt – магниевоалюмосиликатная петалитоподобная фаза, zt – титанат циркония ($ZrTiO_4$), f – фаза состава $Y_2(Ti_{1-x}Zr_x)_2O_7$ со структурой флюорита, x – x-фаза.

ла с содержанием оксида иттрия 3 и 4 мол % рентгеноаморфны. Все исходные стекла прозрачны.

Влияние концентрации Y_2O_3 на фазовые превращения в СКМ исследовалось на примере образцов, прошедших термообработку при 950 °C в течение 6 ч (рис. 4). В отсутствии оксида иттрия при данной температуре образуются титанат циркония и шпинель, но уже при введении 0,5 мол % Y_2O_3 вместо титаната циркония образуется титанат-цирконат иттрия со структурой дефектного флюорита [20]. Начиная с концентрации 2 мол % Y_2O_3 , при данной температуре термообработки кристаллизуется x-фаза.

Во всех СКМ, кроме содержащих 4% Y_2O_3 , кристаллизуется шпинель. С увеличением содержания оксида иттрия количество шпинели уменьшается. В то же время при концентрациях 3 и 4 мол % Y_2O_3 наблюдается образование магниевоалюмосиликатных фаз: магниевого петалита и кварцеподобного твердого раствора со структурой β -кварца (3 мол % Y_2O_3) или только кварцеподобного твердого раствора (4 мол % Y_2O_3), количество которого возрастает по сравнению с таковыми в СКМ, содержащем 3 мол % Y_2O_3 .

Диэлектрические свойства СКМ

Диэлектрические свойства СКМ, полученных из стекол, не содержащих Y_2O_3 и содержащих 3 мол % Y_2O_3 , на частоте 10^{10} Гц представлены на рис. 5. Из рисунка видно, что зависимость диэлектрической проницаемости

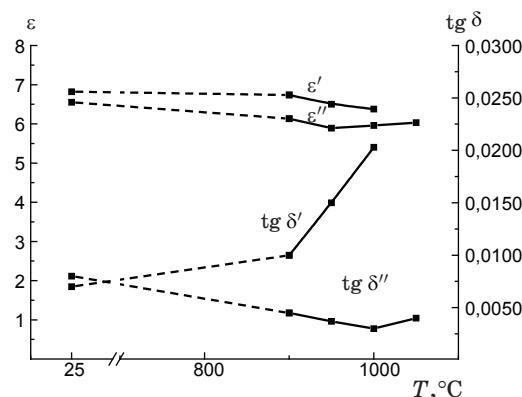


Рис. 5. Диэлектрическая проницаемость (ϵ) и тангенс угла диэлектрических потерь ($tg\delta$) на частоте 10^{10} Гц исходных стекол и СКМ в зависимости от температуры одностадийной термообработки. ϵ'' и $tg\delta''$ – образцы без оксида иттрия, ϵ' и $tg\delta'$ – образцы с 3 мол % Y_2O_3 .

от температуры термообработки, следовательно, фазового состава слабо изменяется, несколько уменьшаясь с увеличением степени закристаллизованности как в случае стекол с Y_2O_3 , так и без него. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от температуры термообработки в стеклах, не содержащих Y_2O_3 , проходит через минимум (при 1000 °C), который соответствует максимальному содержанию шпинели в полученных СКМ. У СКМ, полученных в результате термообработки стекол, содержащих Y_2O_3 , наблюдается быстрый рост тангенса угла диэлектрических потерь при температурах термообработки выше 900 °C, соответствующих интенсивному выделению X -фазы.

Обсуждение

Стекла и СКМ, не содержащие Y_2O_3

В случае смешанного нуклеатора кристаллизации двухстадийная термообработка не приводит к изменениям в фазовом составе СКМ, что позволяет заключить, что ликвация практически полностью завершается на этапе получения исходного стекла. Это можно объяснить тем, что количество нуклеатора настолько велико, что кристаллизация титаната циркония происходит уже на стадии выработки стекла, вероятно, из магниевоалюмитановой фазы, содержащей и диоксид циркония (рис. 1). Выделение шпинели при 850 °C, как и в случае стекол, нуклеированных только TiO_2 [6, 7], подтверждает наличие вторичной ликвации магниевоалюмосиликатного стекла: формирование помимо фазы, обогащенной оксидами титана и циркония, фаз, обогащенных MgO и Al_2O_3 , и остаточной стеклофазы, обогащенной SiO_2 . Выделение магниевого петалита при температурах 850 и 900 °C указывает, что в составе остаточного магниевоалюмосиликатного стекла большее содержание оксидов магния и алюминия по сравнению со стеклами, не содержащими ZrO_2 . Эти образцы прозрачны, хотя и имеют достаточно крупные, судя по узким дифракционным линиям на дифрактограмме, кристаллы магниевого петалита. Причина, по которой появление фазы с крупными кристаллами не приводит к опалесценции и потере прозрачности, может заключаться в том, что эта фаза выделяется в небольшом количестве, либо имеет показатель преломления, близкий к таковому

у остаточной стеклофазы. При более высоких температурах термообработки наблюдается дальнейший рост наноразмерных кристаллов шпинели. Сильную опалесценцию образца СКМ, полученного в результате термообработки при 1000 °C, можно объяснить увеличением размеров кристаллов титаната циркония и шпинели. При температуре выше 1100 °C шпинель не фиксируется, образуются крупные кристаллы сапфира, и материал полностью теряет прозрачность. Титанат циркония оказывается устойчивым вплоть до температуры 1200 °C, и образцы, полученные посредством термообработки при этой температуре, содержат кристобалит, кордиерит и титанат циркония.

Стекла и СКМ с добавкой Y_2O_3

Как было отмечено выше, в стеклах со смешанным нуклеатором объемной кристаллизации как при наличии, так и при отсутствии предварительной термообработки, формируются магниевоалюмитановые области, в которые входит также цирконий. Именно в эти области входят и ионы иттрия, так как в отличие от стекол без Y_2O_3 в исходном стекле, и прошедшем термообработку отсутствуют кристаллы титаната циркония. По-видимому, ликвационные области, содержащие катионы циркония, имеющего большой размер, способны обеспечить характерное ионам иттрия высокое координационное число. При кристаллизации ликвационной фазы, содержащей нуклеаторы кристаллизации, выделяются кристаллы со структурой неупорядоченного флюорита $Y_2(Ti_{1-x}Zr_x)_2O_7$ (рис. 4). При содержании Y_2O_3 до 3 мол % фазовые превращения в остаточной магниевоалюмосиликатной фазе стекла близки к фазовым превращениям в СКМ без Y_2O_3 . Влияние оксида иттрия сказывается только на скорости выделения фаз, замедляя процесс ликвации. Выделение в стеклах без предварительной термообработки петалитоподобной фазы (рис. 2а) и ее отсутствие в процессе кристаллизации стекол, прошедших предварительную термообработку, наряду с кристаллизацией шпинели указывают на ликвационный процесс в магниевоалюмосиликатной фазе с образованием областей, обогащенных оксидами алюминия и магния, из которых и кристаллизуется шпинель.

При концентрации Y_2O_3 4 мол % его растворимость в ликвационной фазе, содержащей нуклеаторы кристаллизации, достигает предела

и часть ионов иттрия входит в остаточную стеклофазу. Из дифрактограммы образца СКМ, полученного при 950 °С (рис. 3) видно, что при содержании в стекле 4 мол % Y_2O_3 кристаллизация шпинели прекращается и начинают появляться силикатные фазы (β -кварцевый твердый раствор и петалитоподобная фаза). Это указывает на то, что ионы иттрия при вхождении в остаточную стеклофазу препятствуют ее разделению на алюмомагниевую и высокосиликатную.

Интересным фактом является регистрация в СКМ этой системы неизвестной содержащей иттрий фазы (х-фазы), в которую, вероятно, переходит при повышении температуры термообработки фаза со структурой флюорита. Процесс перехода начинается при температурах выше 900 °С, фаза сохраняет устойчивость до максимально исследованных нами температур. Несмотря на то, что природа х-фазы на данный момент еще не определена, картина наблюдаемых фазовых превращений дает основания полагать, что она, как минимум, содержит титан, цирконий и иттрий.

СКМ, подвергшиеся одностадийной и двухстадийной термообработке, прозрачны при температурах до 900 °С включительно. При более высоких температурах прозрачность пропадает при переходе от неупорядоченной фазы со структурой флюорита к х-фазе при наличии предварительной термообработки или, в случае ее отсутствия, при появлении кристаллов кварцевоподобных твердых растворов (900 °С).

Диэлектрические свойства

Исследование диэлектрических свойств стекол и СКМ (рис. 5) показывает, что при частоте 10¹⁰ Гц тангенс угла диэлектрических потерь $tg\delta$ однозначно реагирует на выделение шпинели — чем больше этой фазы, тем меньше $tg\delta$. Диэлектрическая проницаемость ϵ слабо изменяется в зависимости от фазового состава, несколько уменьшаясь при увеличении степени закристаллизованности материалов. Появление титаната-цирконата иттрия резко увеличивает $tg\delta$. Возникновение шпинели и увеличение ее количества в СКМ не способно скомпенсировать влияние этой фазы.

Таким образом, наибольшая прозрачность в СВЧ диапазоне достигается в СКМ, полученных из стекол, не содержащих Y_2O_3 . По-

видимому, структура фаз, содержащих Y_2O_3 , более рыхлая по сравнению со структурой шпинели, поэтому она благоприятствует релаксационным потерям — основному механизму диэлектрических потерь в СВЧ области для материалов такого типа [3].

Выводы

Были исследованы фазовые превращения, происходящие при кристаллизации стекол магниевоалюмосиликатной системы, нуклеированных смесью TiO_2 и ZrO_2 , с добавкой Y_2O_3 в результате одностадийных и двухстадийных термообработок в интервале температур 750–1200 °С.

Введение смешанного нуклеатора кристаллизации, включающего TiO_2 и ZrO_2 , приводит к тому, что первой выделяющейся фазой является титанат циркония, кристаллы магниевоалюмотитанатных твердых растворов отсутствуют. Предкристаллизация не вызывает изменений фазового состава вследствие того, что ликвационные процессы закончились на этапе отлива и отжига.

Введение Y_2O_3 существенно влияет на характер ликвационных процессов и на кристаллизацию. В СКМ с Y_2O_3 ионы иттрия входят в магниевоалюмотитаноциркониевые области, препятствуя выделению титаната циркония в исходном стекле и его кристаллизации при термообработке. Кристаллизуется титанат-цирконат иттрия со структурой дефектного флюорита. При повышении температуры термообработки эта фаза исчезает и возникает новая неописанная фаза (х-фаза), содержащая TiO_2 , Y_2O_3 и ZrO_2 . При концентрации Y_2O_3 более 3 мол % не образуется шпинель, что указывает на отсутствие трехфазной ликвации, которая при меньших концентрациях, по-видимому, имеет место.

Проведены измерения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь на частоте 10¹⁰ Гц ряда образцов СКМ. Диэлектрическая проницаемость несколько уменьшается при увеличении степени закристаллизованности. Тангенс угла диэлектрических потерь зависит от природы фаз и степени закристаллизованности: диэлектрические потери уменьшаются с увеличением количества выделившихся кристаллов шпинели и увеличиваются при кристаллизации фаз, содержащих Y_2O_3 .

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 13-03-01289 А.

* * *

ЛИТЕРАТУРА

1. Höland W., Beall G.H. Glass-Ceramic Technology. 2nd ed. John Wiley & Sons Ltd., 2012. 440 p.
2. Ходаковская Р.Я. Химия титансодержащих стекол и ситаллов. М.: Химия, 1978. 285 с.
3. Zdaniewski W.J. Crystallization and structure of a MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ glass-ceramic // J. Mater. Sci. 1973. V. 8. № 2. P. 192–202.
4. Zou X., Yamane M., Li J., Wang C. Effect of phase separation on nucleation and growth of magnesium-aluminum-titanate crystals in MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ glass // J. Non-Cryst. Solids. 1989. V. 112. № 1–3. P. 268–271.
5. Wange P., Höche T., Rüssel C., Schnapp J.D. Microstructure-property relationship in high-strength MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ glass-ceramics // J. Non-Cryst. Solids. 2002. V. 298. № 2–3. P. 137–145.
6. Golubkov V.V., Dymshits O.S., Zhilin A.A., Chuvaeva T.I., Shashkin A.V. On the phase separation and crystallization of glasses in the MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ system // Glass Physics and Chemistry. 2003. V. 29. № 3. P. 254–266.
7. Dymshits O.S., Zhilin A.A., Petrov V.I., Tsenter M.Ya., Chuvaeva T.I., Shashkin A.V., Golubkov V.V., Kang Uk, Lee K.H. A Raman spectroscopic study of phase transformations in titanium-containing magnesium aluminosilicate glasses // Glass Physics and Chemistry. 2002. V. 28. № 2. P. 66–78.
8. Dargaud O., Calas G., Cormier L., Galoisy L., Jousseau C., Querel G., Newville M. In situ study of nucleation of zirconia in an MgO-Al₂O₃-SiO₂ glass // J. Am. Ceram. Soc. 2010. V. 93. № 2. P. 342–344.
9. Patzig C., Höche T., Dittmer M., Rüssel C. Temporal evolution of crystallization in MgO-Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂ glass ceramics // Cryst. Growth Des. 2012. № 12. P. 2059–2067.
10. Patzig C., Dittmer M., Gawronski A., Höche T., Rüssel C. Crystallization of ZrO₂-nucleated MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ glasses – a TEM study // Cryst. Eng. Comm. 2014. № 16. P. 6578–6587.
11. Barry T.I., Cox J.M., Morrell R. Cordierite glass-ceramics – effect of TiO₂ and ZrO₂ content on phase sequence during heat treatment // J. Mater. Sci. 1978. V. 13. № 3. P. 594–610.
12. Carl G., Höche T. Crystallisation behaviour of a MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂-ZrO₂ glass // Phys. Chem. Glasses. 2002. V. 43C. P. 256–258.
13. Bhattacharyya S., Höche T., Jinschek J.R., Avramov I., Wurth R., Müller M., Rüssel C. Direct evidence of Al-rich layers around nanosized ZrTiO₄ in glass: Putting the role of nucleation agents in perspective // Cryst. Growth Des. 2010. V. 10. № 1. P. 379–385.
14. Höche T., Mäder M., Bhattacharyya S., Henderson G. S., Gemming T., Wurth R., Rüssel C., Avramov I. ZrTiO₄ crystallisation in nanosized liquid–liquid phase-separation droplets in glass – a quantitative XANES study // Cryst. Eng. Comm. 2011. V. 13. P. 2550–2556.
15. Wang J., Cheng J., Tang L., Tian P. Effect of nucleating agents and heat treatments on the crystallization of magnesium aluminosilicate transparent glass-ceramics // J Wuhan Univ Technol. 2013. P. 69–72.
16. Lembke U., Brückner R., Kranold R., Höche T. Phase formation kinetics in a glass ceramic studied by small-angle scattering of X-rays and neutrons and by visible-light scattering // Appl. Cryst. 1997. V. 30. P. 1056–1064.
17. Машкович М. Д. Электрические свойства неорганических диэлектриков в диапазоне СВЧ. М.: Советское радио, 1969. 240 с.
18. Lutterotti L., The MAUD (Materials Analysis Using Diffraction) program, in http://www.ing.unitn.it/_maud/ (accessed 2013).
19. Брандт А.А. Исследование диэлектриков на сверхвысоких частотах. М.: Физматгиз, 1963. 404 с.
20. Alekseeva I., Dymshits O., Tsenter M., Zhilin A., Golubkov V., Denisov I., Skoptsov N., Malyarevich A., Yumashev K. Optical applications of glass-ceramics // J. Non-Cryst. Solids. 2010. V. 356. P. 3042–3058.