

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXIV

№ 5

Москва
2020

УДК 66.01-52
ББК 24. 35
У78

Рецензент:
Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева

Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXIV,
У78 № 5 (228). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2020. – 110 с.

В сборник вошли статьи по актуальным вопросам в области теоретической и экспериментальной химии.

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XVI Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УСChT-2020», XXXIV Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2020», ряде международных и российских конференций, симпозиумов и конкурсов, а также на интернет-сайтах.

Сборник представляет интерес для научно-технических работников, преподавателей, аспирантов и студентов химико-технологических вузов.

УДК 66.01-52
ББК 24. 35

УДК 339.138:628.477.6

Шахгильдян А.Ю., Савинков В.И., Алексеев Р.О., Наумов А.С., Шахгильдян Г.Ю., Сигаев В.Н.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА ПРОЗРАЧНЫХ СИТАЛЛОВ СИСТЕМЫ $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Шахгильдян Артем Юрьевич, магистрант 2 курса кафедры химической технологии стекла и ситаллов;
Савинков Виталий Иванович, к.т.н., главный. специалист Международного центра лазерных технологий;
Алексеев Роман Олегович, аспирант 2 года кафедры химической технологии стекла и ситаллов;
Наумов Андрей Сергеевич, аспирант 1 года кафедры химической технологии стекла и ситаллов;
Шахгильдян Георгий Юрьевич, к.х.н., ассистент кафедры химической технологии стекла и ситаллов;
 e-mail: georgiy.shahgildyan@gmail.com
Сигаев Владимир Николаевич, д.х.н., заведующий кафедрой химической технологии стекла и ситаллов.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

Получены ситаллы на основе системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Изучено влияние условий термообработки по одноступенчатому и двухступенчатому режиму на значения их микротвердости. Показано, что двухступенчатая термообработка позволяет получить высокие значения микротвердости ситаллов, при сохранении прозрачности. Выявлено, что увеличение длительности выдержки образцов на второй ступени приводит к повышению значений микротвердости ситаллов.

Ключевые слова: ситаллы, прозрачные ситаллы, микротвердость.

INFLUENCE OF HEAT-TREATMENT ON THE PROPERTIES OF TRANSPARENT GLASS-CERAMICS IN THE $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ SYSTEM

Shakhgildyan Artem Yurievich, Savinkov Vitaliy Ivanovich, Alekseev Roman Olegovich, Naumov Andrey Sergeevich, Shakhgildyan Georgiy Yurievich, Sigaev Vladimir Nikolaevich

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

Transparent glass-ceramics based on $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system were obtained. Influence of conditions of heat-treatment on values of Vickers hardness of transparent glass-ceramics on one-stage and two-stage mode was studied. It was shown, that two-stage heat-treatment allows to obtain high values of Vickers hardness of glass-ceramics while, keeping the transparency. It is revealed, that increase in duration time of the second stage of the heat-treatment leads to increase of Vickers hardness of transparent glass-ceramics.

Keywords: glass-ceramics, transparent glass-ceramics, Vickers hardness.

Низкая твердость материалов, используемых для защиты сенсорных экранов, является одной из главных проблем, с которой сталкиваются производители мобильных устройств. В большей степени для защиты экранов используются ионноупрочненные стекла типа Gorilla Glass, однако по своим физическим характеристикам они перестают отвечать возрастающим требованиям рынка мобильных устройств. Стекла типа Gorilla Glass упрочнены с поверхности, однако обладают невысокими значениями твердости. В связи с этим, непродолжительный контакт материала с твердыми частицами приводит к образованию дефектов, за которыми следует его разрушение при ударном воздействии.

В связи с этим, особо актуальна задача по разработке нового класса прозрачных материалов с высокой ударной прочностью для использования в качестве защитных покрытий сенсорных экранов. В силу того, что характерные толщины защитных стекол находятся на уровне 0,5 мм, то помимо максимально возможной твердости такие материалы должны быть упрочнены по всему объему. Решение этой проблемы может быть реализовано с помощью технологии катализированной объемной кристаллизации стекол, позволяющей получать

прозрачную стеклокерамику (ситаллы), которая представляет собой гетерофазный материал на основе аморфной матрицы и кристаллической нанопазы [1]. В этом отношении наибольший интерес представляют ситаллы магневоалюмосиликатной (MAS) системы. Они не содержат дефицитных компонентов, обладают высокими механическими свойствами, а технология их производства может быть оптимизирована под серийный выпуск продукции [2, 3].

В данной работе изучено влияние условий термообработки (т/о) на значения микротвердости (MT) прозрачных ситаллов в системе $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Исходное стекло состава мас. %: 8 MgO; 15 Al_2O_3 ; 42 SiO_2 и 35 (Na_2O , ZnO , TiO_2 , ZrO_2 , As_2O_3) было синтезировано методом варки из шихты в корундовом тигле в электрической печи при температуре 1620°C с последующей выработкой в форму и отжигом в муфельной печи. По данным дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК) температура стеклования T_g стекла составляет 795 °C. Также данные ДСК демонстрируют наличие трех экзо-пиков с максимумами при 816, 873 и 928 °C (рис. 1), которые по всей видимости соответствуют процессам кристаллизации стекла с выделением кристаллических фаз. На основе данных

ДСК были выбраны режимы т/о образцов стекла для получения ситаллов. Для одноступенчатого режима т/о стекла были нагреты до температур 680, 780, 845 и 910 °С и выдержаны в течение 6 ч. Для двухступенчатого режима т/о стекла нагревались до 680°С с выдержкой 4 ч, а затем до температур 750, 780, 800, 820, 830 и 845 °С с выдержкой 10 или 30 ч и последующим инерционным охлаждением в печи.

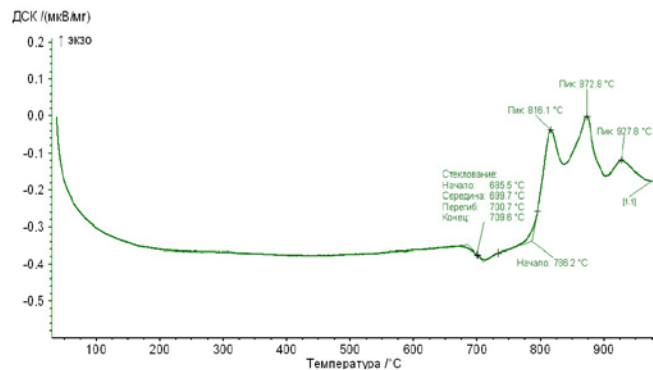


Рис. 1. Кривая ДСК образца синтезированного ситаллового стекла

На рис. 2 показана зависимость плотности образцов ситаллов от условий т/о. Плотность была измерена методом гидростатического взвешивания. Из зависимости видно, что увеличение температуры т/о для всех режимов т/о приводит к увеличению плотности образцов. Также видно, что увеличение длительности выдержки образцов на второй ступени т/о, тоже приводит к увеличению плотности ситаллов. Этот факт косвенно свидетельствует об увеличении степени закристаллизованности ситаллов как с ростом температуры, так и с увеличением времени выдержки т/о. Фазовый состав

ситаллов будет установлен в дальнейшей работе методом РФА.

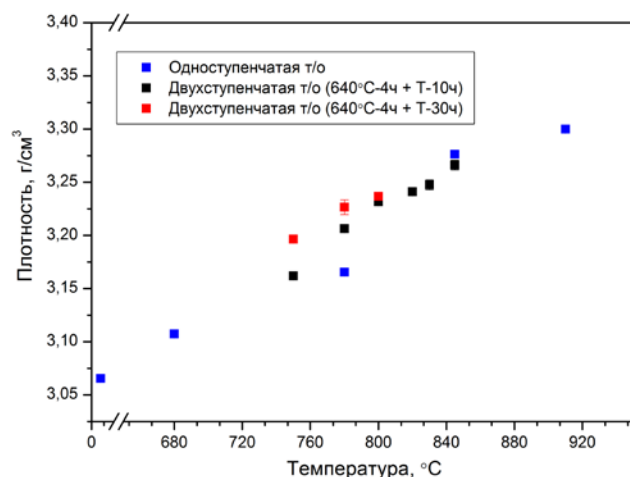


Рис. 2. Зависимость плотности образцов ситаллов от условий т/о

Необходимо отметить, что все образцы ситаллов, полученные по одноступенчатому режиму т/о при 780, 845 и 910 °С непрозрачны – они характеризуются сильной опалесценцией либо полностью заглушены. В то же время, образцы ситаллов, полученные по двухступенчатому режиму при температурах второй ступени: 750, 780, 800, 820 °С – полностью прозрачны, 830 и 845 °С – прозрачны, но характеризуются локальной опалесценцией. Этот факт может говорить о том, что при одноступенчатом режиме т/о в ситаллах формируются кристаллы больших размеров, тогда как при двухступенчатой т/о – малых размеров, обеспечивающих сохранение прозрачности материала.

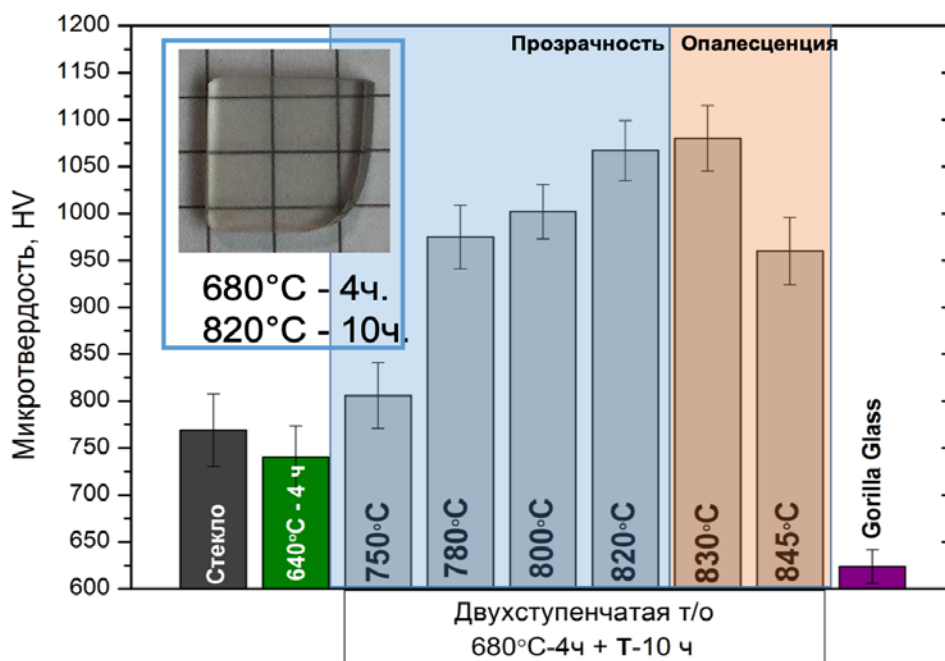


Рис. 3. Значения микротвердости для образцов: исходного ситаллового стекла, стекла Gorilla Glass, ситаллов, полученных различной т/о. На вставке – фото образца ситалла и режим его т/о

На рис. 3 приведены результаты измерения МТ образцов ситаллов методом Виккерса с использованием твердомера «HVS-1000». Для каждого образца с полированной поверхностью проводилось 12 измерений с определением среднего значения и стандартного отклонения. Результаты измерений показывают, что значения МТ исходного стекла превышают МТ стекла Gorilla Glass. Т/о исходного стекла при 640°C в течение 4 ч приводит к небольшому снижению МТ, что может быть связано с формированием малого количества твердой фазы, снижающей общую МТ материала [4]. Т/о по двухступенчатому режиму ведет к росту МТ вплоть до значений, превышающих 1050 HV при сохранении прозрачности. Дальнейшее увеличение температуры второй стадии т/о ведет к снижению МТ. Полученные значения превышают известные для прозрачных ситаллов, однако пока ниже значений для прозрачной керамики, полученной методом плазменного спекания [5].

Исследование влияния длительности выдержки образцов на второй ступени т/о также демонстрирует рост значений МТ. Максимальное увеличение МТ было зафиксировано для образцов, т/о при 750°C – увеличение выдержки на 20 ч, повышает МТ с 800 до 960 HV.

Таким образом можно заключить, что изменение режимов т/о стекла, рассматриваемого состава, значительно влияет на структуру и свойства материала. Т/о стекла по двухступенчатому режиму при 820°C позволяет получить прозрачный ситалл с МТ, превышающей 1000 HV. Дальнейшая работа

будет связана с установлением фазового состава полученных ситаллов и уточнению режимов т/о с целью достижения максимальных значений МТ материала.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (соглашение № 19-19-00613).

Список литературы

1. Саркисов П. Д. Направленная кристаллизация стекла-основа получения многофункциональных стеклокристаллических материалов. – М.: Рос. хим.-технол. ун-т им. ДИ Менделеева, 1997.
2. Zdaniewski W. DTA and X-ray Analysis Study of Nucleation and Crystallization of MgO-Al₂O₃-SiO₂ Glasses Containing ZrO₂, TiO₂, and CeO₂ //Journal of the American Ceramic Society. – 1975. – Т. 58. – №. 5-6. – С. 163-169.
3. Carl G., Höche T., Voigt B. Crystallisation behaviour of a MgO–Al₂O₃–SiO₂–TiO₂–ZrO₂ glass //Physics and Chemistry of Glasses. – 2002. – Т. 43. – С. 256-258.
4. Stryjak A. J., McMillan P. W. Microstructure and properties of transparent glass-ceramics //Journal of Materials Science. – 1978. – Т. 13. – №. 8. – С. 1794-1804.
5. Алексеев М. К. и др. Прозрачная керамика, полученная методом искрового плазменного спекания, из особо чистых нанопорошков алюмомагниево-шпинели //Неорганические материалы. – 2016. – Т. 52. – №. 3. – С. 367-373.