НАНОСИСТЕМЫ: ФИЗИКА, ХИМИЯ, МАТЕМАТИКА, 2012, 3 (2), С. 100–115

УДК 544.344.016

СПИНОДАЛЬНЫЙ РАСПАД В СИСТЕМЕ SiO_2–TiO_2 И ФОРМИРОВАНИЕ ИЕРАРХИЧЕСКИ ОРГАНИЗОВАННЫХ НАНОСТРУКТУР

С. А. Кириллова[1], В. И. Альмяшев[1], В. В. Гусаров[1,2]

[1]Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

[2]Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

refractory-sveta@mail.ru, vac@mail.ru, Victor.V.Gusarov@gmail.com

PACS 81.30.Bx, 64.75.Jk

Экспериментально исследовано фазообразование в системе SiO_2–TiO_2 в области жидкофазного расслаивания. Построена термодинамически оптимизированная фазовая диаграмма системы SiO_2–TiO_2. Рассчитана кривая спинодального распада фаз. Показано, что при быстром охлаждении расплава распад фаз в жидкофазной области протекает по спинодальному механизму с образованием иерархически организованных наноструктур.

Ключевые слова: спинодальный распад, иерархически организованная наноструктура, фазовая диаграмма, диоксид кремния, диоксид титана.

1. Введение

Интерес к материалам с иерархически организованным пространственным распределением фаз, в том числе, наноструктурированным материалам, связан с уникальными функциональными и конструкционными характеристиками, которыми они обладают и возможностью целенаправленно варьировать их свойства в очень широких пределах [1-4]. Особого внимания заслуживает изучение процессов образования иерархических структур. Одним из таких процессов является фазовый распад и, в частности, расслаивание в жидкой фазе — ликвация [5-12]. Структуры, возникающие при быстром охлаждении образцов из области ликвации, можно отнести к иерархическим из-за появления целого ряда подуровней с размером округлых включений от 0.01 до 10 мкм [6].

Материалы с иерархической структурой, возникающей при кристаллизации несмешивающихся вязких оксидных жидкостей, по классификации [2], можно отнести к наноматериалам второго класса, содержащим на низших уровнях иерархии наноразмерные блоки (кристаллиты), включенные в стеклообразную или кристаллическую матрицу. Помимо размерного фактора значительное влияние на свойства таких материалов оказывают форма и пространственное распределение телесных областей фаз по объему материала. Иерархическая структура материалов, образующихся при охлаждении ликвирующих расплавов, отражает историю их формирования, зародышеобразования и роста телесных областей фаз [13] и определяет, как правило, основные функциональные характеристики материалов [10, 11, 14-17].

Исследование процессов фазообразования в системе SiO_2–TiO_2 важно для интерпретации и прогноза взаимодействия диоксидов титана и кремния при получении стекол, стеклокерамики, керамики, в том числе материалов с иерархической структурой. На основе компонентов системы возможно создание принципиально новых материалов, обладающих уникальными механическими, оптическими и каталитическими свойствами [18-23].

Данные по системе SiO_2–TiO_2, приведенные в работах [24-37], весьма противоречивы. В работе [24] построена фазовая диаграмма системы SiO_2–TiO_2 с одной эвтектикой и без области жидкофазного расслаивания. Авторы [25] обнаружили в системе область несмешиваемости двух жидких фаз в интервале от 35.7 до 75.1 мол. % TiO_2 и температуре монотектики 1580 ˚С. В работе [26] исследовалась часть фазовой диаграммы со стороны диоксида кремния ($>$ 84 мол. % SiO_2) на воздухе. Обнаружена одна эвтектика, а область несмешиваемости двух жидких фаз на диаграмме не отмечена. Автор работы [27], исследуя систему в восстановительных условиях, пришел к тем же результатам. В работе [28] вопреки предыдущим исследованиям обнаружили в системе два ряда твердых растворов, существование которых в дальнейшем в работе [29] не подтвердилось. Область несмешиваемости двух жидких фаз на этой версии диаграммы также не отмечена. Авторы [29] уточнили положение эвтектической точки определенной в [26]. По данным работы [29] эвтектика в системе SiO_2–TiO_2 соответствует составу 8.1 мол. % TiO_2 и температуре 1550 $\pm$ 4 ˚С. В работе [29] приведены данные о положении в системе области несмешиваемости двух жидких фаз, возникающей при 1780 $\pm$ 10 ˚С в интервале от 15.0 до 90.9 мол. % TiO_2, т.е. существенно отличающиеся от данных работы [25].

В работе [30] приведена расчетная диаграмма состояния системы, полученная на основании ранее опубликованных данных о фазовых равновесиях в системе и термодинамических данных по SiO_2 и TiO_2 [31]. Отмечено, что экспериментальные данные по границам области несмешиваемости двух жидких фаз неизвестны, а критическая точка купола расслаивания — 56.3 мол. % TiO_2 и 2618 ˚С, получена только исходя из данных термодинамического моделирования области несмешиваемости жидких фаз. Кроме того, принято во внимание существование твердых растворов со стороны TiO_2. Следует отметить, что в работе [30] использован подход, базирующийся на объединении имеющейся экспериментальной информации о фазовых равновесиях и термодинамических свойствах фаз системы, последующем описании свойств каждой фазы математической моделью, содержащей набор настраиваемых параметров, и проведении процедуры поиска параметров моделей фаз оптимальным образом отвечающих всей имеющейся информации о фазовых равновесиях интересующей исследователя системы. Данный подход получил широкое распространение и фактически стал стандартом при проведении термодинамической оптимизации фазовых диаграмм. В литературе метод получил аббревиатуру CALPHAD (от английского CALculation of PHAse Diagrams) [38].

В работах [32, 33] на основании экспериментальных данных [29, 34-36] и собственных данных по границам области несмешиваемости двух жидких фаз предложен вариант термодинамически оптимизированной на основе субрегулярной модели расплава диаграммы фазовых равновесий в системе SiO_2–TiO_2. В случае, когда термодинамические параметры используемой модели принимаются независимыми от температуры, критическая точка купола расслаивания — 50.8 мол. % TiO_2 и 2374 ˚С, а для линейной зависимости параметров модели от температуры - 54.7 мол. % TiO_2 и 2339 ˚С.

В работе [37] на оригинальной установке методом ДТА подтвержден эвтектический и монотектический характер диаграммы состояния системы SiO_2–TiO_2. Уточнена температура эвтектического (1543 $\pm$ 3 ˚С) и монотектического (1780 $\pm$ 7 ˚С) превращений. Температура эвтектики несколько расходится с ранее полученными литературными данными, однако в целом можно считать, что экспериментальные данные достаточно хорошо согласуются с ранее полученными результатами в работах [26, 29]. С помощью растровой электронной микроскопии доказано наличие области двух несмешивающихся расплавов.

Данные, полученные для температуры монотектического превращения, совпадают с результатами работы [29], а результаты для линии ликвидус выше температуры монотектики так же им не противоречат. На основании координат линии ликвидус и точек нонвариантных превращений определены параметры модели субрегулярных ионных растворов [39] для расплавов системы SiO_2–TiO_2 и построена термодинамически оптимизированная фазовая диаграмма в области температур 1500-1900 ˚C.

Таким образом, несмотря на большое количество работ по изучению фазовых равновесий в системе SiO_2–TiO_2, существует ряд противоречащих друг другу сведений о положении линий фазовых равновесий, экспериментальные данные в области несмешиваемости двух жидких фаз выше температуры монотектики крайне ограничены и границы купола расслаивания в данной системе исследованы недостаточно.

Целью работы является изучение возможности использования процесса фазового распада расплава в системе SiO_2–TiO_2 для формирования материалов со сложной иерархической структурой. В связи с этим необходимо экспериментальное исследование фазовых равновесий в системе SiO_2–TiO_2 в области жидкофазного расслаивания, построение термодинамически оптимизированной фазовой диаграммы и определение закономерностей фазообразования при охлаждении расплавов.

2. Методика эксперимента

В качестве реактивов использовали диоксиды титана (содержание основного вещества 99.3 масс. %) и кремния (бразильский горный хрусталь – содержание основного вещества 99.99 масс. %). Исходные компоненты смешивались в среде этилового спирта в течение 0.5 часа в агатовой ступке, при массе навески 0.5 г. Образцы прессовали при давлении 5 МПа и проводили термическую обработку на воздухе в муфельных печах «СНОЛ» с выдержкой при температурах 1200, 1300 ˚C в течение 2 и 5 ч. Охлаждение образцов проводилось как в режиме закалки на воздухе, так и в режиме остывающей печи.

Фазовый состав образцов контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М на CuK_α-излучении. Идентификация пиков на дифрактограмме проводилась с помощью программного комплекса PDWin 4.0.

Визуально-политермический анализ и закалку образцов проводили в микропечи Галахова [40, 41]. Температура фиксировалась посредством микропирометра спектрального отношения фирмы Raytek, что позволило исключить необходимость градуировки температуры в микропечи в зависимости от величины, выделяемой на нагревателе мощности, в отличие от традиционно использовавшейся методики [40]. Рабочая область измерения температуры в микропечи — 1000-2500 ˚C. Погрешность измерения температуры составляет ± 15 ˚C. Измерения проводили в инертной атмосфере (гелий марки А с содержанием основного компонента 99.995 об. %) при общем давлении в системе $\sim$ 0.125 МПа. Устройство микропечи позволяет осуществлять программы нагрев – изотермическая выдержка – охлаждение в автоматическом режиме, а также проводить закалку образцов сбрасыванием их вместе с держателем в холодную зону печи. Использование микропирометра и возможность сохранения видеопотока и протокола эксперимента (в частности кривых нагрева и охлаждения в ходе эксперимента) позволяет дать оценку скорости охлаждения образца в случае, когда образец остывает вместе с печью и, соответственно, реализовать программы, когда скорость охлаждения образца можно варьировать.

Для проведения исследований в микропечи Галахова отбирались фрагменты подготовленных образцов с характерными размерами $\sim 3\times 3\times 1$ мм ($\sim$7.5 мг), которые закреплялись в вольфрамовом держателе и помещались в изотермическую зону микропечи.

Микроструктуру, элементный состав образцов и состав отдельных фаз определяли методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на сканирующем электронном микроскопе ABT-55, оснащенном микрозондовой приставкой Link Analytical 10000/S85. Все микрофотографии были получены в режиме фазового контраста (детектор отраженных электронов). Погрешность определения содержания элементов в среднем составляла 0.3 масс. %.

3. Методика расчета

Термодинамическую оптимизацию фазовой диаграммы осуществляли по методу CALPHAD [38]. В качестве термодинамической модели расплава была выбрана модель субрегулярных растворов:

$$G^l(x,T) = G^{0l}(T) + (1 - x)x\left[(1 - x)\cdot Q_{SiO_2}(T) + x\cdot Q_{TiO_2}(T)\right] + RT\left[(1 - x)\ln(1 - x) + x\ln x\right], \quad (1)$$

где $Q_{SiO_2}(T) = a_{SiO_2} + b_{SiO_2}\cdot T$ и $Q_{TiO_2}(T) = a_{TiO_2} + b_{TiO_2}\cdot T$ – энергии смешения компонентов друг в друге (задаваемые в виде линейных зависимостей от температуры), Дж/моль; x – содержание компонента TiO_2, мольные доли; T – температура, K; $G^l(x,T)$ – энергия Гиббса жидкой фазы, Дж/моль; $G^{0l}(T)$ – стандартная энергия Гиббса жидкой фазы, Дж/моль ($G^{0l}(T) = 0$); R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·K). Температурная зависимость стандартной энергии Гиббса для SiO_2 ($G^{0SiO_2}(T)$) задавалась исходя из имеющихся данных о температурной зависимости теплоемкости (83.5 Дж/(моль·K) для жидкой фазы и $77.583 - 0.044536\cdot 10^8/T^2 - 60.75\cdot T/10^4 + 277.7\cdot T^2/10^8$ Дж/(моль·K) для кристобалита), теплоте (9.60 кДж/моль) и энтропии фазового перехода «кристобалит — жидкая фаза» (4.81 Дж/(моль·K)) [42]. Температурная зависимость стандартной энергии Гиббса для TiO_2 ($G^{0TiO_2}(T)$) рассчитывалась на основании рекомендованной IUPAC температуры плавления (1843 °C) [43] и имеющейся информации о теплоте фазового перехода «рутил – жидкая фаза» (66.944 кДж/моль) [44].

Исходя из условий равенства химических потенциалов (2):

$$\left.\begin{array}{l}\mu^{l_1}_{SiO_2} = \mu^{l_2}_{SiO_2}\\ \mu^{l_1}_{TiO_2} = \mu^{l_2}_{TiO_2}\end{array}\right|_{T\geqslant T_m} \qquad \mu^s_{TiO_2} = \mu^{l_2}_{TiO_2}\Big|_{T=T_m} \qquad \begin{array}{l}\mu^s_{SiO_2} = \mu^{l_1}_{SiO_2}\Big|_{T=T_e}\\ \mu^s_{TiO_2} = \mu^{l_1}_{TiO_2}\Big|_{T=T_e}\end{array}, \quad (2)$$

где μ — соответствующие химические потенциалы компонентов в сосуществующих фазах, индексы l_1 и l_2 отвечают сосуществующим жидким фазам, индекс s — соответствующим твердым фазам, T_m и T_e — температуре монотектики и эвтектики, была решена обратная задача нахождения параметров субрегулярной модели (3) по выборке экспериментальных данных (табл. 2):

$$RT\ln(1 - x^{l_1}) + \left(x^{l_1}\right)^2\left[2(1 - x^{l_1})\cdot Q_{SiO_2}(T) - (1 - 2x^{l_1})\cdot Q_{TiO_2}(T)\right] = RT\ln(1 - x^{l_2}) + \left(x^{l_2}\right)^2\left[2(1 - x^{l_2})\cdot Q_{SiO_2}(T) - (1 - 2x^{l_2})Q_{TiO_2}(T)\right]$$

$$RT\ln x^{l_1} + \left(1 - x^{l_1}\right)^2\left[(1 - 2x^{l_1})\cdot Q_{SiO_2}(T) + 2x^{l_1}\cdot Q_{TiO_2}(T)\right] = RT\ln x^{l_2} + \left(1 - x^{l_2}\right)^2\left[(1 - 2x^{l_2})\cdot Q_{SiO_2}(T) + 2x^{l_2}Q_{TiO_2}(T)\right]. \quad (3)$$

$$G^{0SiO_2}(T) = RT\ln(1 - x) + x^2\left[2(1 - x^{l_2})\cdot Q_{SiO_2}(T) - (1 - 2x^{l_2})Q_{TiO_2}(T)\right]$$

$$G^{0TiO_2}(T) = RT\ln x + (1 - x)^2\left[(1 - 2x)\cdot Q_{SiO_2}(T) + 2xQ_{TiO_2}(T)\right]$$

После нахождения параметров модели (3) решалась прямая задача построения бинодали и кривых ликвидуса (4):

$$\frac{\partial G^l(x^{l_1},T)}{\partial x^{l_1}} = \frac{\partial G^l(x^{l_1},T)}{\partial x^{l_1}} \qquad \frac{G^l(x^{l_2},T) - G^l(x^{l_1},T)}{x^{l_2} - x^{l_1}} = \frac{\partial G^l(x^{l_2},T)}{\partial x^{l_2}}$$

$$\frac{\partial G^l(x^{l_2},T)}{\partial x^{l_2}} = \frac{G^l(x^{l_2},T) - G^{0TiO_2}(T)}{x^{l_2} - 1} \qquad \frac{\partial G^l(x^{l_1},T)}{\partial x^{l_1}} = \frac{G^l(x^{l_1},T) - G^{0SiO_2}(T)}{x^{l_1}}. \tag{4}$$

$$\frac{\partial G^l(x^{l_1},T)}{\partial x^{l_1}} = \frac{G^l(x^{l_1},T) - G^{0TiO_2}(T)}{x^{l_1} - 1}$$

4. Результаты и обсуждение

После обжига образцов при температурах 1200, 1300 ˚С по данным рентгенофазового анализа TiO_2 находится в виде рутила, а SiO_2 в виде двух структурных модификаций — кристобалита (основная часть) и кварца, причем по мере увеличения продолжительности выдержки и повышения температуры отжига содержание кристобалита увеличивается (рис. 1). Для термообработки в микропечи Галахова и дальнейшего исследования использовались образцы, отожженные при T=1300 ˚С в течение 5 часов (охлаждение образцов — закалка на воздухе), так как именно при этих условиях в образцах зафиксировано максимальное содержание кристобалита – равновесной фазы для интересующей области фазовой диаграммы.

На рис. 2*а-в* приведена микроструктура образцов отожженных при T=1300 ˚С в течение 5 часов. Образцы имеют достаточно однородную для проведения эксперимента в микропечи Галахова микроструктуру с характерным размером частиц TiO_2 $\leqslant$3 мкм и SiO_2 до 10 мкм (рис. 2*а-в*).

На рис. 2*г-е* показано изменение микроструктуры образцов после их термообработки в микропечи Галахова при различных температурах (изотермическая выдержка 10 мин., закалка). На основе анализа приведенных на рис. 2*г-е* данных можно заключить, что с повышением температуры доля жидкой фазы увеличивается. На рис. 2*д,е* выделены области, находившиеся при изотермической выдержке в жидком состоянии. Состав этих областей, определенный методом РСМА, приведен в табл. 1 (рис. 2*д,е*, области 1 и 2).

На рис. 3 приведены результаты ДТА образца, содержащего 42.9 мол. % TiO_2, отожженного при 1300 ˚С в течение 5 часов (закалка на воздухе). По данным ДТА температура солидуса данной системы составляет 1482 ˚С, что более чем на 50˚ ниже эвтектической температуры, приводимой другими авторами [29, 36]. Такое различие может быть связано как с фиксацией температуры эвтектики по максимуму теплового эффекта в предыдущих работах, что не соответствует принятым IUPAC рекомендациям [44], так и с систематической погрешностью определения температур фазовых переходов.

Следует отметить, что эвтектический состав, определенный экстраполяцией данных РСМА (рис. 2*д,е*, области 1 и 2, табл. 1) на эвтектическую температуру существенно отличается от эвтектического состава, приведенного в работах [29, 36], и наиболее близок к данным работы [28]. Далее при расчете фазовых равновесий в системе SiO_2–TiO_2 использовались данные о составе и температуре эвтектики работы [29], где приведены наиболее подробные экспериментальные данные по эвтектической области системы.

Для образца, содержащего 50 мол. % TiO_2, при 1773 ˚С наблюдается расслаивание в жидкой фазе (рис. 4*а,б*). Для более точного определения состава сосуществующих жидкостей были проведены эксперименты с образцами, содержащими 25 и 75 мол. % TiO_2. Микроструктура анализируемых областей представлена на рис. 4*в,г*.

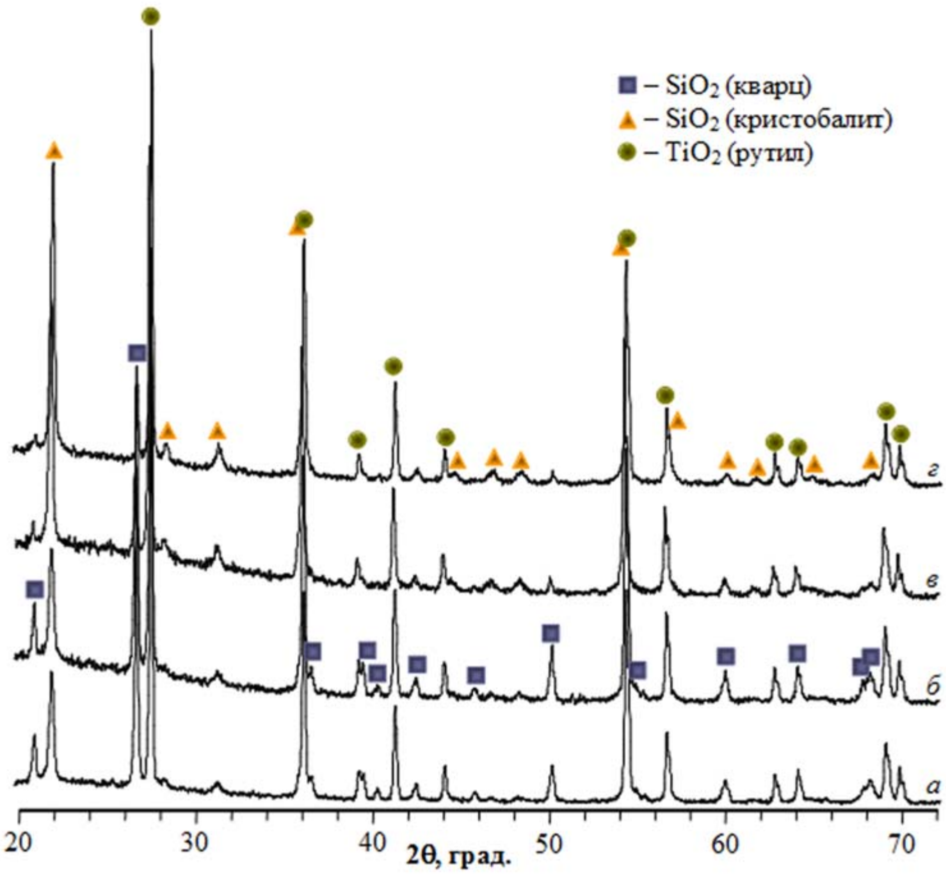


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов на основе системы SiO_2–TiO_2, содержащих 50 мол. % TiO_2 отожженных при *а* — T=1200 ˚C в течение 2 часов, охлаждение в режиме остывающей печи; *б* — T=1200 ˚C в течение 2 часов, закалка на воздухе; *в* — T=1300 ˚C в течение 2 часов, закалка на воздухе; *г* — T=1300 ˚C в течение 5 часов, закалка на воздухе

Таблица 1. Результаты анализа состава областей, выделенных на рис. 2, 4, 5, полученные методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА)

<table>
<tr><th>Рисунок</th><th>Анализируемая область</th><th>Содержание TiO_2, мол.%</th><th>Температура, ˚C</th></tr>
<tr><td>2д</td><td>область 1</td><td>21.9</td><td>1580</td></tr>
<tr><td>2е</td><td>область 2</td><td>22.8</td><td>1630</td></tr>
<tr><td>4а</td><td rowspan="8">по всей площади</td><td>21.9</td><td rowspan="2">1773</td></tr>
<tr><td>4б</td><td>79.4</td></tr>
<tr><td>4в</td><td>29.3</td><td>1810</td></tr>
<tr><td>4г</td><td>85.2</td><td>1800</td></tr>
<tr><td>5а</td><td>27.9</td><td rowspan="4">1960</td></tr>
<tr><td>5б</td><td>34.1</td></tr>
<tr><td>5в</td><td>72.9</td></tr>
<tr><td>5г</td><td>74.9</td></tr>
</table>

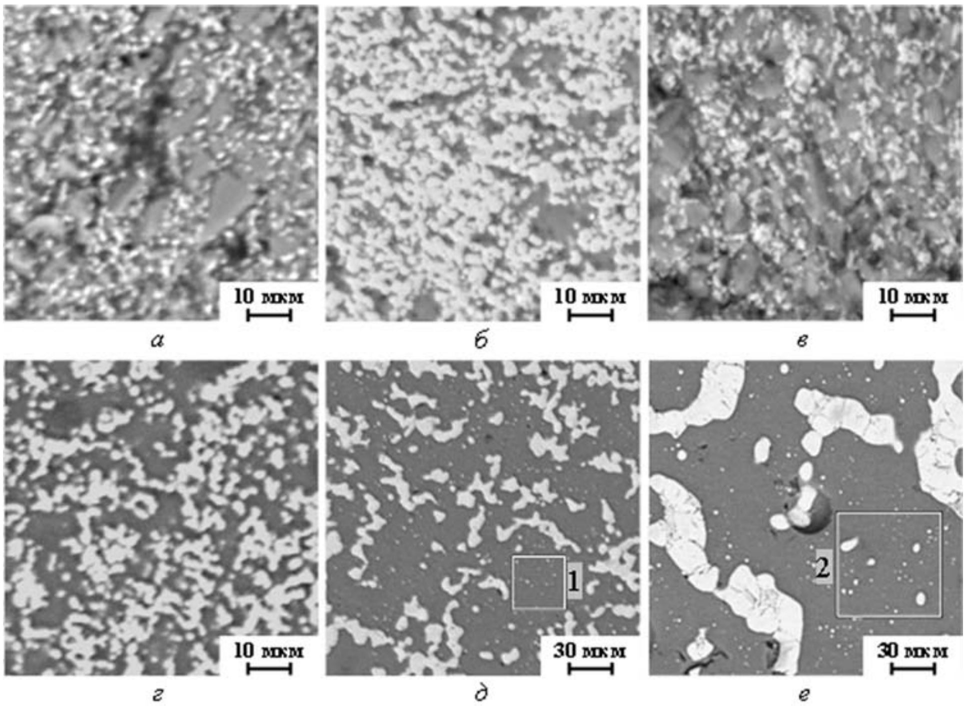


РИС. 2. Микрофотографии образцов на основе системы SiO_2–TiO_2, содержащих *а* — 25, *б* — 75, *в-е* – 50 мол. % TiO_2. *а-в* — исходные образцы и образцы после 10 мин. изотермической выдержки в микропечи Галахова при температурах: *г* – 1530, *д* — 1580, *е* — 1630 ˚С и последующей закалки. Темная фаза – фаза на основе SiO_2, светлая фаза — фаза на основе TiO_2

Для образца, содержащего 50 мол. % TiO_2, проведены эксперименты в микропечи Галахова в режиме изотермический отжиг — закалка в интервале температур 1920-2114 ˚С. Микроструктура и состав выбранных для анализа зон приведены на примере образцов, полученных после 1 мин. изотермической выдержки в микропечи Галахова при температуре 1960 ˚С и последующей закалки (рис. 5, табл. 1).

Обращает на себя внимание, что с учетом погрешности экспериментальных данных, состав выбранных зон со стороны SiO_2 (рис. 5*а*) практически не изменяется с повышением температуры. Такое возможно, например, при условии существенной термодинамической устойчивости жидкости со стороны SiO_2 по сравнению с сосуществующей жидкой фазой со стороны TiO_2 вплоть до критической точки области расслаивания. Также данный экспериментальный факт может быть связан с кинетической затрудненностью массопереноса в жидкой фазе со стороны SiO_2 из-за ее высокой вязкости. Рассмотренные гипотетические возможности такого поведения бинодали со стороны SiO_2 не находят достаточных теоретических обоснований. Таким образом, остается предположить, что при выборе данных зон не учитываются явления, связанные с кинетикой охлаждения несмешивающихся расплавов и корректность их выбора вызывает сомнение. При внимательном изучении микроструктуры макрослоя закристаллизованной жидкости со стороны SiO_2 обращают на себя внимание вторичные каплеобразные выделения на основе TiO_2 (рис. 5*б*). Природа их появления, с одной стороны, может быть связана с затрудненным массопереносом в вязкой жидкости, а, с другой стороны, с возможностью вторичного фазового разделения в процессе охлаждения системы. Исходя из последнего предположения за состав жидкости со стороны SiO_2, по-видимому, следует выбирать именно зоны с вторичными каплеобразными выделениями на

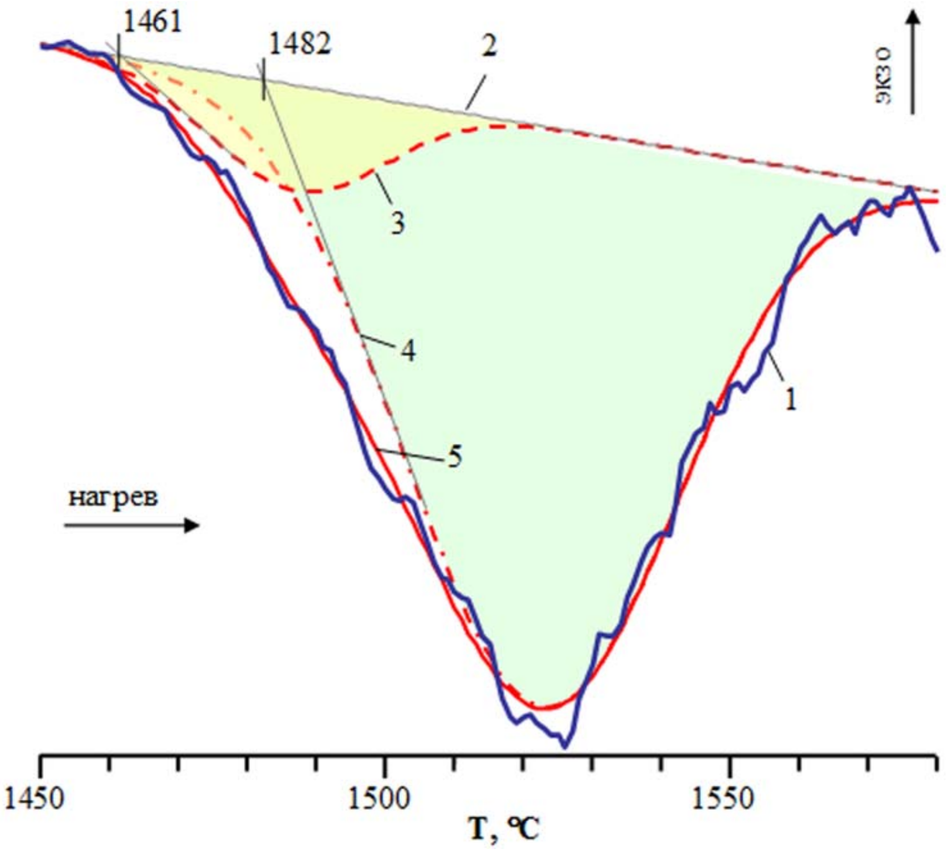


Рис. 3. Кривая ДТА образца системы SiO_2–TiO_2, содержащего 42.9 мол. % TiO_2: 1 — экспериментальная кривая; 2 — базовая линия; 3 и 4 — результат разложения кривой 1 на составляющие эффекты; 5 — сумма кривых 3 и 4

основе TiO_2 (рис. 5*б*). Состав областей со стороны наибольшего содержания TiO_2 выделен в отдельный массив данных (рис. 5*в,г*). Отсутствие в этих областях вторичных выделений со стороны SiO_2 по всей вероятности связано с недостаточными скоростями охлаждения данной жидкой фазы.

При закалке расплава, содержащего 50 мол. % TiO_2 от температуры 2185 °C наблюдается неоднородная микроструктура (рис. 6*а*). Если предположить, что закалка проводилась от температуры, при которой расплав находится в гомогенном состоянии, то возникновение слоев, обогащенных SiO_2 и TiO_2 можно объяснить распадом жидкости на две фазы в процессе охлаждения. Закалка от более высокой температуры (2260 °C) дает более четкую картину этого явления (рис. 6*б*). Микроструктура проб, закаленных от 2230 °C, приведенная в работе [33] (рис. 6*в*), практически идентична полученной в настоящей работе (рис. 6*б*).

По экспериментальным данным, приведенным в табл. 2, определены параметры субрегулярной модели расплава (1) без учета температурной зависимости энергий смешения: Q_{SiO_2}= 32.316 кДж/моль и Q_{TiO_2}= 44.449 кДж/моль. Используя полученные значения параметров, а также термодинамические данные по чистым компонентам [42-44], и учитывая отсутствие смесимости компонентов в твердой фазе, построена бинодаль и линии ликвидуса в системе SiO_2–TiO_2 (рис. 7).

В предположении линейной зависимости энергий смешения от температуры получены следующие значения параметров субрегулярной модели расплава: $Q_{SiO_2}(T)$ =

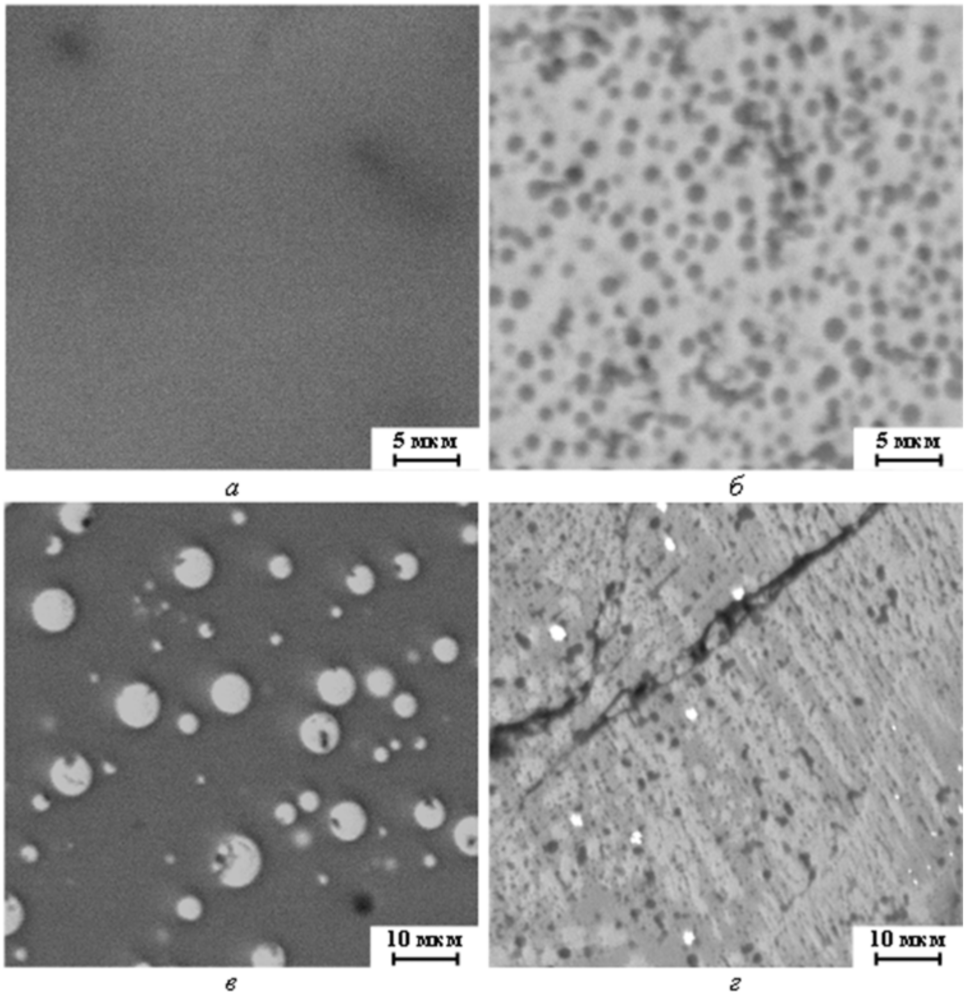


Рис. 4. Микрофотографии образцов на основе системы SiO_2–TiO_2, после изотермической выдержки в микропечи Галахова при температурах: *а*, *б* — 1773 °C, образец, содержащий 50 мол. % TiO_2 (*а* — зона, обогащенная SiO_2, *б* – зона, обогащенная TiO_2); *в* — 1810 °C, образец, содержащий 25 мол. % TiO_2; *г* — 1800 °C, образец, содержащий 75 мол. % TiO_2 и последующей закалки

$20.018 \cdot 10^3 + 6.146 \cdot T$ Дж/моль, $Q_{TiO_2}(T) = 43.593 \cdot 10^3 + 0.334 \cdot T$ Дж/моль. Термодинамически оптимизированная фазовая диаграмма системы SiO_2–TiO_2 с использованием этих данных приведена на рис. 7.

Термодинамически оптимизированные по методу CALPHAD фазовые диаграммы (рис. 7) несколько отличаются от диаграмм, приведенных в [32, 33], при построении которой использованы экспериментальные данные о составе жидких фаз на границе купола расслаивания, при температурах значительно выше температуры монотектики. Указанные различия, по-видимому, можно объяснить тем, что в работе [33] микроструктура образцов, закаленных от температур 2185, 2260 °C, была интерпретирована как отвечающая состоянию равновесного расслаивания при этих температурах (рис. 6*в*). В то время как такой характер микроструктуры может являться следствием распада расплава в процессе закалки. В пользу этого предположения свидетельствует тот факт, что по всему объему образца наблюдается равномерная картина распада фаз. Таким образом, при экспериментальном

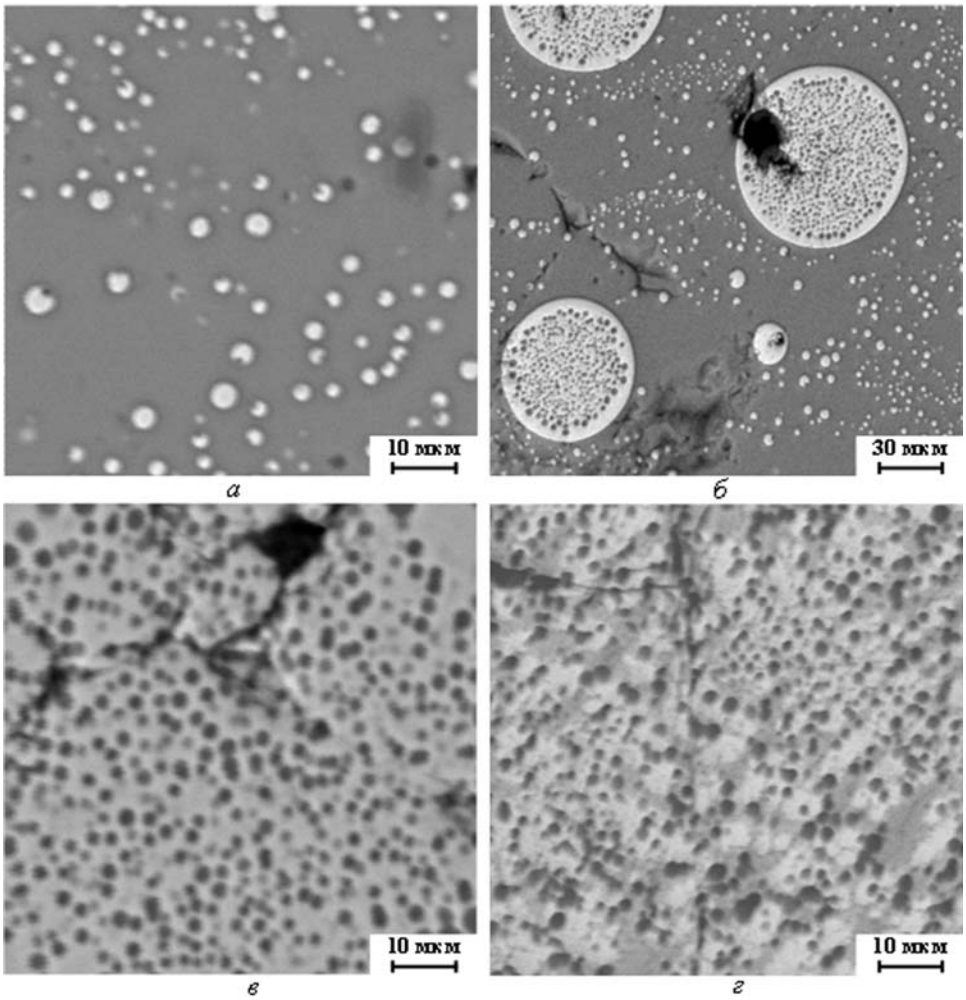
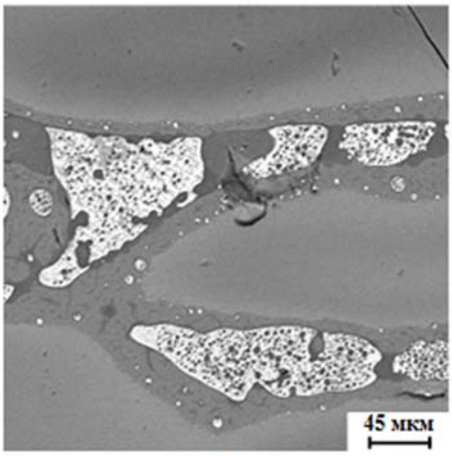


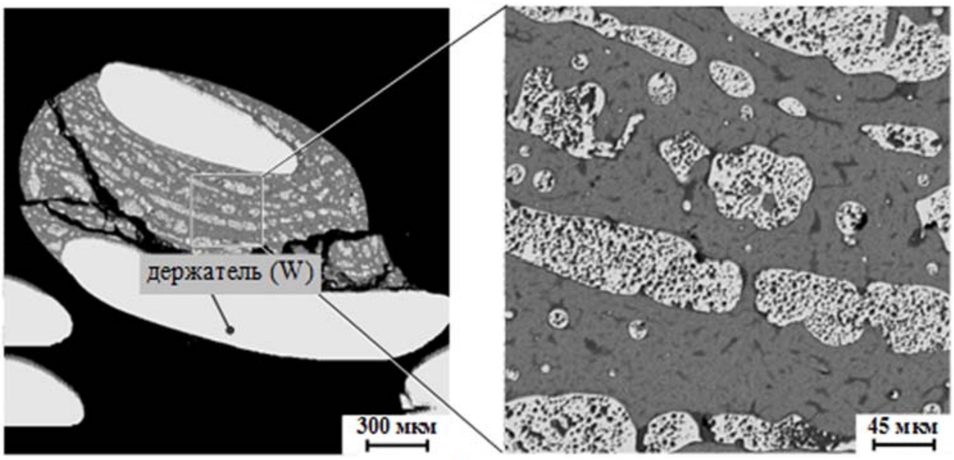
Рис. 5. Микрофотографии образцов на основе системы SiO_2–TiO_2, содержащих 50 мол. % TiO_2 после 1 мин. изотермической выдержки в микропечи Галахова при температуре 1960 °С и последующей закалки: *а* — зона, обогащенная SiO_2 с относительно однородной микроструктурой; *б* — зона, обогащенная SiO_2 с вторичными каплеобразными выделениями на основе TiO_2, относящаяся к макрорасслаиванию; *в* — микроструктура каплеобразного выделения на основе TiO_2; *г* — зона, обогащенная TiO_2, относящаяся к макрорасслаиванию

изучении кремнеземсодержащих несмешивающихся расплавов важным фактором, определяющим микроструктуру и затрудняющим интерпретацию данных является динамика охлаждения системы. Наряду со скоростью охлаждения расплава необходимо учитывать такие параметры системы как вязкость и плотность сосуществующих жидких фаз, диффузию компонентов и др. Так для расплава на основе SiO_2 при температурах ниже монотектики за счет высокой вязкости из жидкой фазы медленно выделяется твердая фаза на основе TiO_2, в отличие от кристаллизации TiO_2 из расплава, содержащего небольшое количество кремнезема.

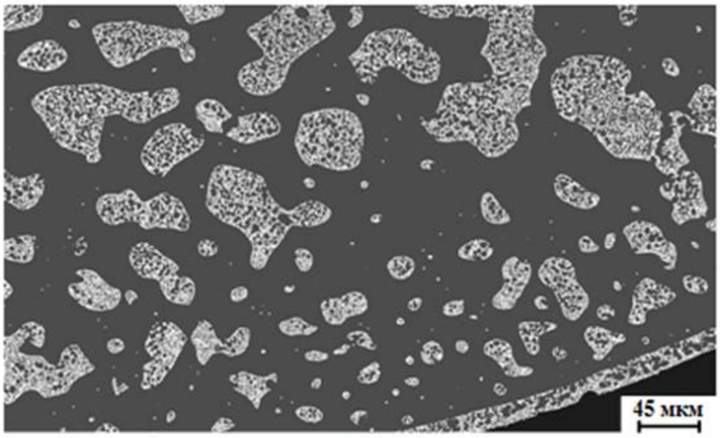
На основе полученной термодинамической модели построена кривая спинодального распада жидкой фазы (рис. 7). Сопоставление экспериментальных данных с кривыми бинодального разделения и спинодального распада фаз показало, что при быстром охлаждении



а



б



в

РИС. 6. Микрофотографии образцов на основе системы SiO_2–TiO_2, содержащих 50 мол. % TiO_2 после изотермической выдержки в микропечи Галахова при температурах: *а* – 2185 ˚С, *б* – 2260 ˚С и последующей закалки; *в* – микроструктура образца, полученного закалкой от температуры 2230 ˚С по данным работы [33]

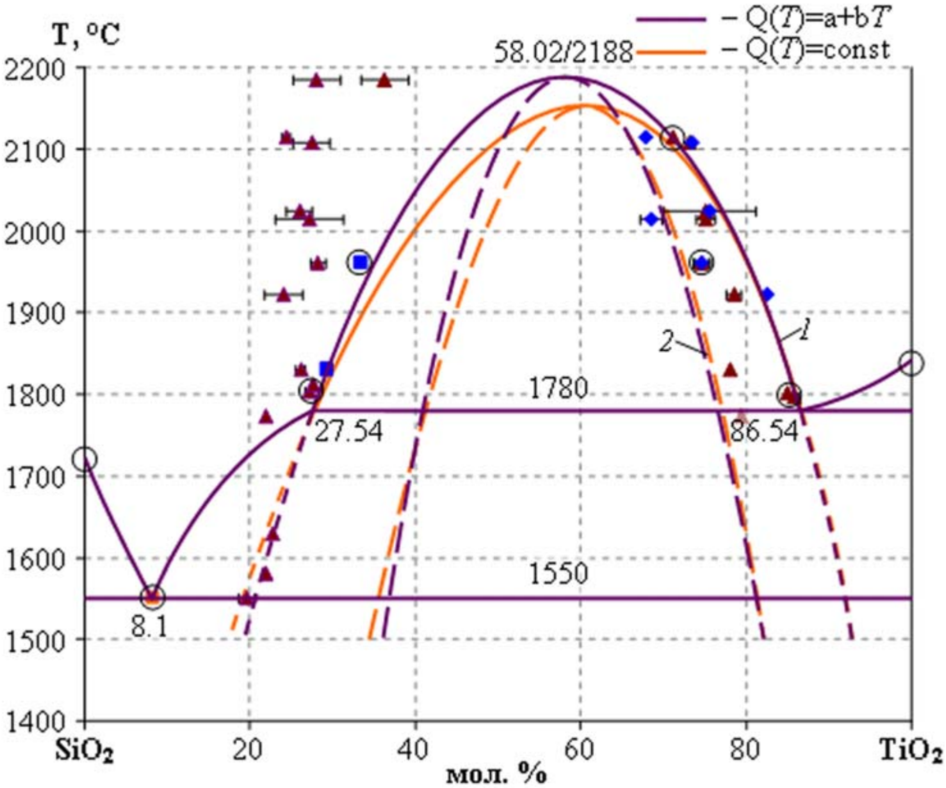
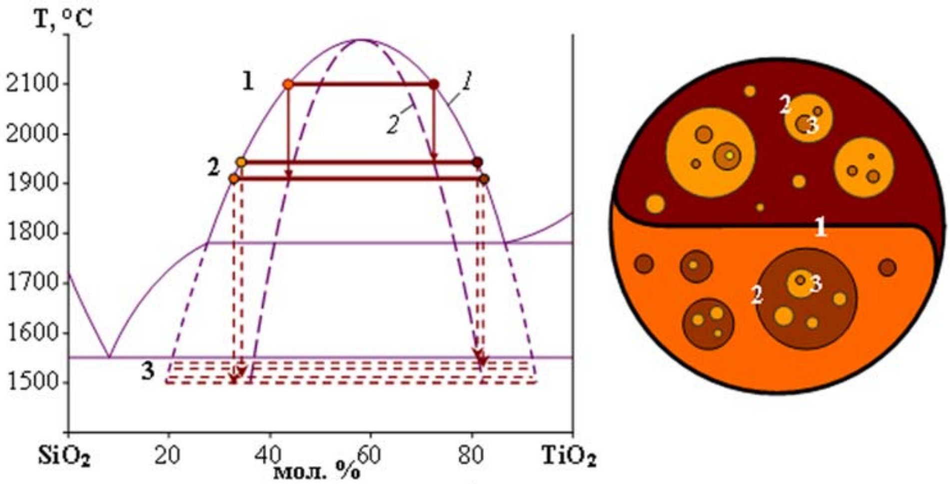


Рис. 7. Фазовая диаграмма системы SiO_2–TiO_2: экспериментальные данные и результаты оптимизации фазовой диаграммы без учета и с учетом температурной зависимости энергии смешения компонентов друг в друге: 1 – кривая бинодального разделения и 2 — кривая спинодального распада. Отобранные для проведения термодинамической оптимизации данные обведены кружками

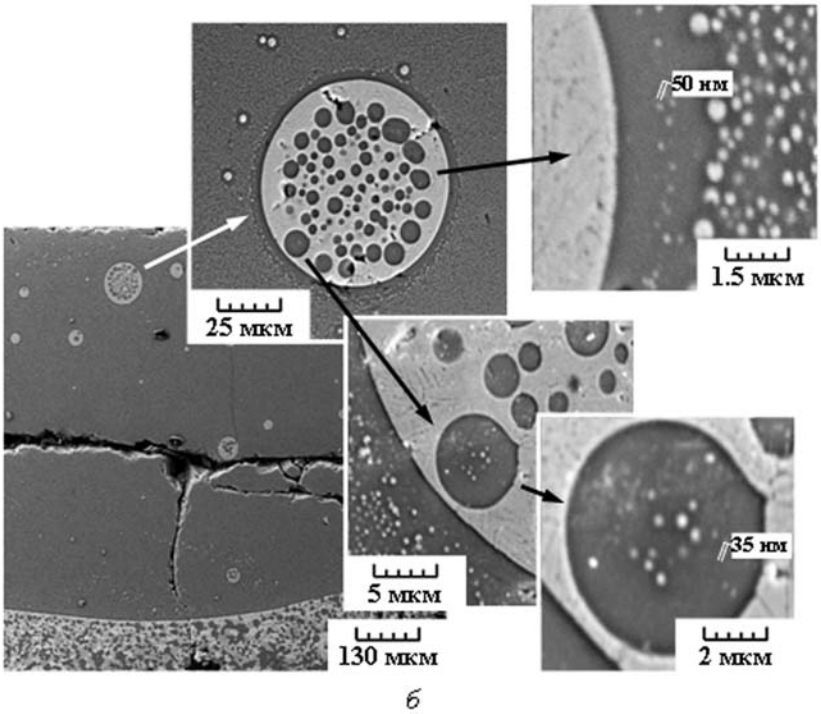
Таблица 2. Данные, использованные при проведении расчетов

Температура, ˚C		Содержание TiO_2, мол.%	Источник данных
1723	плавления	0	[42]
1550	эвтектики	8.1	[29]
1780	монотектики	-	
1800	изотермической выдержки	27.2±0.5	настоящая работа
		85.8±0.5	
1805	изотермической выдержки	27.6±0.2	
		85.0±0.1	
1960	изотермической выдержки	33.5±0.9	
		74.6±1.0	
2114	изотермической выдержки	71.1	
1843	плавления	100	[43]

расплава распад фаз в жидкофазной области протекает по спинодальному механизму [46] с образованием материалов с иерархически организованной структурой. Наблюдается как минимум три уровня иерархии (рис. 8). Таким образом, существует принципиальная возможность экспериментального построения спинодали системы по данным о составе, форме и пространственном распределении телесных областей фаз по объему материала, полученных при быстром охлаждении расплава из области существования двух несмешивающихся жидкостей.



а



б

Рис. 8. Образование многоуровневой иерархической микроструктуры в процессе спинодального распада несмешивающихся оксидных жидкостей: *а* — схема явления: 1 — кривая бинодального разделения и 2 — кривая спинодального распада; **1**, **2**, **3** – уровни структурной иерархии, *б* — иерархически организованная микроструктура в системе SiO_2-TiO_2

Помимо определения границ фазовых равновесий и особенностей фазового разделения и распада в процессе охлаждения несмешивающихся оксидных жидкостей в системе SiO_2–TiO_2 была исследована зависимость микроструктуры от условий нагрева и охлаждения. Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что параметры микроструктуры можно контролировать на всех уровнях иерархии.

5. Заключение

Экспериментально исследованы фазовые равновесия в системе SiO_2–TiO_2 в области жидкофазного расслаивания. Построена термодинамически оптимизированная на основе модели субрегулярных растворов фазовая диаграмма системы SiO_2–TiO_2 и проведен расчет кривой спинодального распада фаз. Показано, что при быстром охлаждении расплава распад фаз в жидкофазной области протекает по спинодальному механизму с образованием материалов с иерархически организованной структурой. Показана возможность контролируемого роста иерархических структур с заданной концентрацией второй фазы и размером их образований, т.е. создание стеклокерамических материалов с иерархически организованной структурой.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (ГК № 16.740.11.0030).

Авторы выражают благодарность М.Д. Толкачеву (ИГГД РАН) за помощь в проведении электронно-микроскопических и микрозондовых исследований.

Литература

[1] Третьяков Ю.Д. Процессы самоорганизации в химии материалов // Успехи химии. — 2003. — 72(8). — С. 731–763.

[2] Gleiter H. Nanostructured materials: Basic concepts and microstructure // Acta Mater. — 2000. — 48(1). — 1–29.

[3] Ozin G.A., Arsenault A.C., Cademartiri L. Nanochemistry: A Chemical Approach to Nanomaterials, 2nd ed. — Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2009. — 820 p.

[4] Иванов В.В., Таланов В.М. Модулярное строение наноструктур: информационные коды и комбинаторный дизайн // Наносистемы: физика, химия, математика. — 2010. — 1(1). — С. 72–107.

[5] Галахов Ф.Я., Варшал Б.Г. О причинах ликвации в простых силикатных системах // Труды Первого всесоюзного симпозиума «Ликвационные явления в стеклах», Ленинград, 16-18 апреля 1968, Л.: Наука, 1969, 6-11.

[6] Порай-Кошиц Е.А., Аверьянов В.И. О явлениях первичного и вторичного расслаивания в стеклах // Труды Первого всесоюзного симпозиума "Ликвационные явления в стеклах", Ленинград, 16-18 апреля 1968, Л.: Наука, 1969, 26-30.

[7] Галахов Ф.Я. Микроликвация и ее изображение на диаграмме состояния двойной системы // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1964. — (8). — С. 1377–1383.

[8] Андреев Н.С., Мазурин О.В., Порай-Кошиц Е.А., Рослова Г.П., Филиппович В.Н. Явления ликвации в стеклах. Под ред. М.М. Шульца. — Л.: Наука, 1974. — 217 с.

[9] Мриглод И.М., Пацаган О.В., Мельник Р.С. Процессы метастабильной ликвации в многокомпонентных стеклообразующих системах: обзор экспериментальных и теоретических результатов; фазовые диаграммы с метастабильной ликвацией // Препринт ИФКС НАН Украины, ICMP-03-15U, 2003, (На укр.).

[10] Kündig A.A., Ohnuma M., Ping D.H., Ohkubo T., Hono K. In situ formed two-phase metallic glass with surface fractal microstructure // Acta Mater. — 2004. — 52(8). — С. 2441–2448.

[11] Chang H.J., Yook W., Park E.S., Kyeong J.S., Kim D.H. Synthesis of metallic glass composites using phase separation phenomena // Acta Mater. — 2010. — 58(7). — С. 2483–2491.

[12] Делицын Л.М. Ликвационные явления в магматических системах. — М.: ГЕОС, 2010. — 222 с.

[13] Blinova I.V., Gusarov V.V., Popov I.Yu. "Almost quasistationary" approximation for the problem of solidification front stability // Z. angew. Math. Phys. — 2009. — 60(1). — P. 178-188.

[14] Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы. Под ред. Ю.Д. Третьякова — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. — 456 с.

[15] Трусов Л.А., Зайцев Д.Д., Казин П.Е., Третьяков Ю.Д. Получение магнитной стеклокерамики в системе $SrO–Fe_2O_3–Al_2O_3–B_2O_3$ // Неорганические материалы. — 2009. — 45(6). — 749–753.
[16] Kazin P.E., Trusov L.A., Zaitsev D.D., Tret'yakov Yu.D. Glass Crystallization Synthesis of Ultrafine Hexagonal M-Type Ferrites: Particle Morphology and Magnetic Characteristics // Russian Journal of Inorganic Chemistry. — 2009. — 54(14). — P. 2081–2090.
[17] Kazin P.E., Trusov L.A., Kushnir S.E., Yaroshinskaya N.V., Petrov N.A., Jansen M. Hexaferrite Submicron and Nanoparticles with Variable Size and Shape via Glass-Ceramic Route // Journal of Physics: Conference Series. — 2010. — 200, 072048.
[18] Ходаковская Р.Я. Химия титансодержащих стекол и ситаллов. – М.: Химия, 1978. – 288 с.
[19] von Olleschik-Elbheim L., el Baya A., Schmidt M.A., Zhu D.-M., Kosugi T. Thermal conductivity of GeO_2–SiO_2 and TiO_2–SiO_2 mixed glasses // J. Non-Crystalline Solids. — 1996. — 202(1). — P. 88-92.
[20] You H., Nogami M. Persistent spectral hole burning of Eu^{3+} ions in TiO_2–SiO_2 glass prepared by sol-gel method // Journal of Alloys and Compounds. — 2006. — 408-412, 796-799.
[21] Лебедева Г.А. Формирование ликвационной структуры в титансодержащих алюмосиликатных стеклах// Стекло и керамика, 2008. — (9). — 25-28.
[22] Ермилов П.И., Индейкин Е.А., Толмачев И.А. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы. — Л.: Химия, 1987. — 200 с.
[23] Воронцов А.В., Козлов Д.В., Смирниотис П.Г., Пармон В.Н. Фотокаталитическое окисление на TiO_2. I. Фотокатализаторы для жидкофазных и газофазных процессов и фотокаталитическая деструкция имитантов боевых отравляющих веществ в жидкой фазе // Кинетика и катализ. — 2005. — 46(2). — 203–218.
[24] Rieke R. Melting Influence of Titanic Acid on Silica, Alumina, and Kaolin // Sprechsaal. – 1908. – 41, 405.
[25] Umezu S., Kakiuchi F. Investigations on Iron Blast. Furnace Slags Containing Titanium // Nippon Kogyo Kwaishi. — 1930. — 46. — 866–877.
[26] Bunting E.N. Phase equilibria in the systems. TiO_2, TiO_2–SiO_2, and TiO_2–Al_2O_3 // J. Res. Nat. Bur. Stand. — 1933. — 11(5). — 719–725.
[27] Богацкий Д.П. // Металлург. — 1936. — (1). — 59–67.
[28] Ricker R.W., Hummel F.A. Reactions in the System TiO_2–SiO_2; Revision of the Phase Diagram // J. Amer. Ceram. Soc. — 1951. — 34(9). — 271–279.
[29] DeVries R.C., Roy R., Osborn E.F. The System TiO_2–SiO_2 // Trans. Brit. Ceram. Soc. — 1954. — 53(9). — 525–540.
[30] Kaufman L. Calculation of multicomponent ceramic phase diagrams // Physica B+C (Amsterdam). — 1988. — 150(1-2). — 99–114.
[31] Kubaschewski O., Alcock C.B. International Series on Materials Science and Technology, V. 24 (Metallurgical Thermochemistry), 5th ed. Oxford, United Kingdom: Pergamon Press/Elsevier Science Ltd., 1979. — 449 p.
[32] DeCapitani C., Kirschen M. A generalized multicomponent excess function with application to immiscible liquids in the system CaO–SiO_2–TiO_2 // Geochim. et Cosmochim. Acta. — 1998. — 62(23/24). — P.3753–3763.
[33] Kirschen M., DeCapitani C., Millot F., Rifflet J.-C., Coutures J.-P. Immiscible silicate liquids in the system SiO_2–TiO_2–Al_2O_3 // Eur. J. Mineral. — 1999. — (11). — 427–440.
[34] McTaggart G.D., Andrews A.I. Immiscibility area in the system TiO_2–ZrO_2–SiO_2 // J. Amer. Ceram. Soc. — 1957. — 40(5). — 167–170.
[35] Massazza F., Sirchia E. Il sistema MgO–SiO_2–TiO_2 // La Chimica e l'industria. – 1958. – XL(5). – 376-380.
[36] Галахов Ф.Я., Арешев М.П., Вавилонова В.Т., Аверьянов В.И. Определение границ метастабильной ликвации в кремнеземистой части системы TiO_2–SiO_2 // Известия АН СССР. Неорганические материалы. — 1974. — 10(1). — С. 179–180.
[37] Камаев Д.Н. Высокотемпературные фазовые равновесия в системах TiO_2–SiO_2, ZrO_2–Al_2O_3, ZrO_2–SiO_2, FeO–ZrO_2–SiO_2, Fe–Zr–Si–O // Дис. канд. хим. наук. — Челябинск, 2005. — 168 с.
[38] Saunders N., Miodownik A.P. CALPHAD (calculation of phase diagrams): a comprehensive guide. Pergamon materials series: V. 1., 1998. — 479 p.
[39] Михайлов Г.Г., Новолоцкий Д.Я. Термодинамика раскисления стали. — М.: Металлургия, 1993. — 114 с.
[40] Галахов Ф.Я. Высокотемпературная микропечь для изучения гетерогенных равновесий в системах тугоплавких оксидов. – В кн.: Современные методы исследования силикатов и строительных материалов. — М., 1961. — С. 178–182.
[41] Мезенцева Л.П., Попова В.Ф., Альмяшев В.И., Ломанова Н.А., Уголков В.Л., Бешта С.В., Хабенский В.Б., Гусаров В.В. Фазовые и химические превращения в системе SiO_2–Fe_2O_3(Fe_3O_4) при различных парциальных давлениях кислорода // Журнал неорганической химии. — 2006. — 51(1). — С. 126–133.

[42] Gurvich L.V., Iorish V.S., Chekhovskoi D.V., Yungman V.S. IVTANTHERMO — A Thermodynamical Database and Software System for the Personal Computer / User's Guide. CRC Press, Inc., Boca Raton, 1993.

[43] Hlaváč и J. Melting temperatures of refractory oxides: Part I // Pure & Appl. Chem. — 1982. — 54(3). — P. 681–688.

[44] Chase, Jr., M. W. NIST-JANAF Thermochemical Tables (Journal of Physical and Chemical Reference Data Monographs), 4^{th} ed., Monograph No. 9. American Inst. of Physics, 1998-2000, 1952 p.

[45] Guilbault G.G. Nomenclature for thermal analysis — II & III // Pure & Appl. Chem. — 1980. — 52. — P. 2385–2391.

[46] Almjashev V.I., Gusarov V.V., Khabensky V.B., Bechta S.V., Granovsky V.S. Influence of the temperature difference at immiscibility liquids interface on their phase instability // OECD/NEA MASCA2 Seminar 2007, Cadarache, France, 11-12 October 2007, 2007, paper 3.3.