

УДК 666.112.9:539.42:534.16

## МИКРОМЕХАНИКА УДАРНОГО ПОВРЕЖДЕНИЯ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$

© 2022 г. И. П. Щербаков<sup>1</sup>, А. Е. Чмель<sup>1</sup>, \*

<sup>1</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия

\*e-mail: [chmel@mail.ioffe.ru](mailto:chmel@mail.ioffe.ru)

Поступила в редакцию 15.02.2022 г.

После доработки 28.03.2022 г.

Принята к публикации 29.03.2022 г.

Стекла системы  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$  применяются в качестве защитных покрытий, в частности, для материалов с низким КТР. Сочетание метода акустической эмиссии и спектроскопии КР позволило связать особенности механического отклика на ударное воздействие стекол с модификацией их строения при изменении концентрации легирующей добавки  $\text{TiO}_2$  в диоксиде кремния. При содержании в стекле около 8 мол. %  $\text{TiO}_2$  начальные признаки разделения фаз проявились не только в спектрах КР, но в резком изменении характера разрушения композита.

**Ключевые слова:** стекла  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ , ударное повреждение, акустическая эмиссия, спектроскопия КР

**DOI:** 10.31857/S0002337X22080103

### ВВЕДЕНИЕ

Способность существенно снижать коэффициент температурного расширения (КТР) у аморфного  $\text{SiO}_2$  при легировании диоксидом титана была обнаружена и запатентована компанией Corning Inc в 1943 г. [1].

Последующие интенсивные исследования стекол системы  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$  показали, что близкий к нулевому КТР бинарного стекла достигается при содержании  $\text{TiO}_2$  6–7 мол. % (в зависимости от метода синтеза стекла), а после увеличения легирующей добавки свыше примерно 11 мол. % возникает девитрификация стекла.

В настоящее время стекла  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$  применяются в качестве компонентов каталитических систем [2, 3]; в виде аэрогелей/аэрозолей (диоксид кремния вносит в них необходимую текстуру, а диоксид титана генерирует каталитическую активность) [4], а также в качестве защитных покрытий, в особенности для материалов с низким КТР [5–7].

Существует большое число публикаций с описанием структуры стекла  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$  преимущественно по данным рентгеновских измерений и методами колебательной спектроскопии с отнесением полос в ИК-спектрах и спектрах КР [8, 9]. Также известны механические параметры, такие как микротвердость [10] и упругие свойства [11, 12]. Тем не менее, механическая стабильность (стойкость к разрушению) бинарных стекол  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$  очень слабо освещена в литературе, хотя имеются

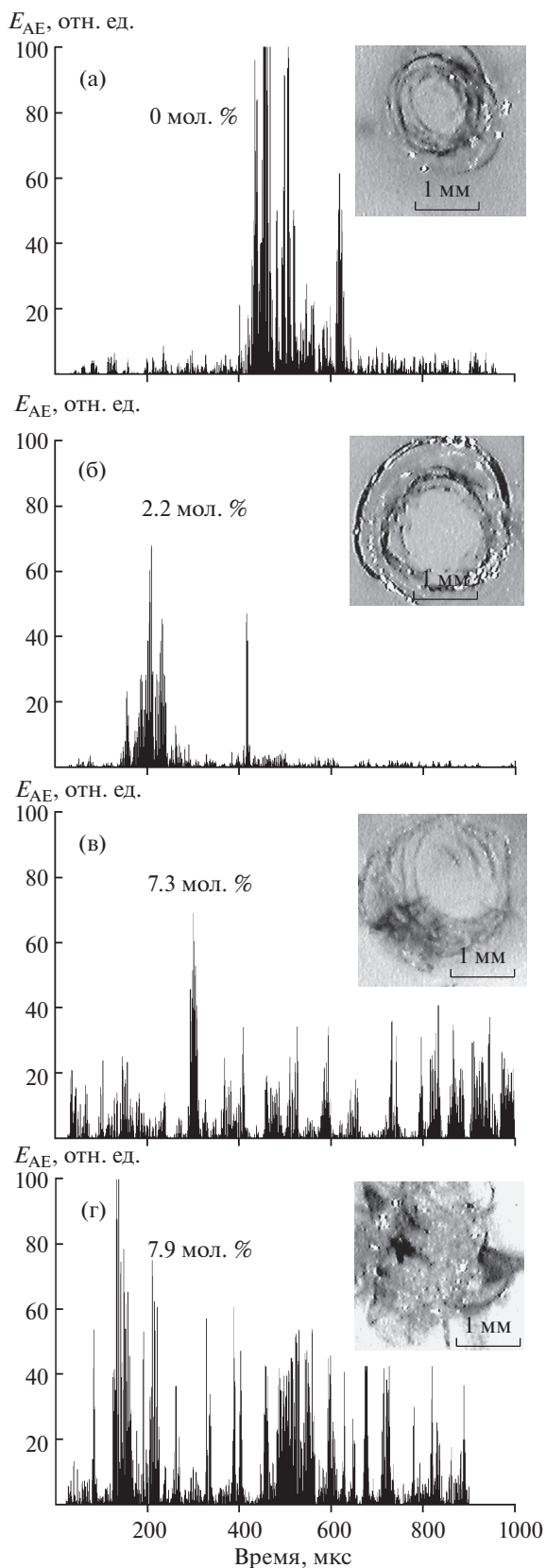
сведения о том, что модифицирующие добавки  $\text{TiO}_2$  вводятся в многокомпонентные силикатные стекла с целью повышения степени связности сетки стекла [13, 14].

Цель настоящей работы – прямое исследование накопления микротрещин при ударном повреждении поверхности стекол  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$  с различным содержанием диоксида титана в области пониженного КТР методом акустической эмиссии (АЭ).

Морфология разрушения наблюдалась с помощью оптической фотографии. Параметры накопления микротрещин были сопоставлены со свойствами стекла на наноструктурном уровне методом низкочастотной спектроскопии КР.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы были синтезированы высокотемпературным нагревом тетрахлоридов кремния и титана с содержанием  $\text{TiO}_2$  0, 2.2, 7.3 и 7.9 мол. %. Выбор указанных конкретных концентраций был обусловлен следующими соображениями. Известно [15], что при концентрации от 2 мол. % и выше Ti входит в силикатную сетку в четверной координации, которая трансформируется в шестерную при концентрации примерно 9 мол. % с последующей девитрификацией [16]. При содержании  $\text{TiO}_2$  от 0 до 8 мол. % (т.е. в диапазоне выбранных концентраций образцов) имеет место



**Рис. 1.** Временные серии импульсов АЭ, возбужденные ударом бойка в образцах с различным содержанием  $\text{TiO}_2$ ; на вставках – фотографии кратеров разрушения.

линейное уменьшение КТР стекол  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$  от  $5 \times 10^{-7}$  до  $-5 \times 10^{-7} \text{C}^{-1}$  [17].

Повреждение образцов производилось ударом груза, падающего на заостренный стальной боек, поставленный на поверхность образца. При выборе способа нагружения исходили из того, что локальное (диаметр  $\sim 1$  мм) разрушение позволяет оценить морфологию дефекта и многократно повторять эксперимент в хорошо воспроизводимых условиях. Детектором АЭ служила пластина из керамики  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ , пьезоэлектрический коэффициент которой более чем на 2 порядка величины выше такового для кварца. Сигналы АЭ поступали на вход аналогово-цифрового преобразователя АСК-3106 и в цифровой форме сохранялись в компьютере. Продолжительность сбора сигналов всех типов составляла 1 мс; временное разрешение 20 нс. Спектры КР в области  $10\text{--}100 \text{ см}^{-1}$  записаны на тройном монохроматоре Spex Model 1401.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Акустическая эмиссия.** На рис. 1 показаны временные развертки АЭ, возбужденной точечным ударом в образцах  $\text{SiO}_2$  с различным содержанием оксида титана. Квадрат амплитуды ( $A^2$ ) в импульсах пропорционален энергии ( $E$ ), выделенной при развитии микротрещин. Можно видеть, что продолжительность излучения звука существенно больше в образце с высоким содержанием  $\text{TiO}_2$  по сравнению с материалом с нулевым или незначительным содержанием легирующей добавки. По-видимому, это объясняется тем, что введение оксида титана снижает модуль упругости стекла [10] и распространение ударной волны продолжается более длительное время.

На фотографиях повреждений (рис. 1) можно видеть, что в чистом  $\text{SiO}_2$  и при концентрации легирующей добавки до 7.3 мол. % разрушение имеет вид усеченного конуса, образованного ударной волной. При концентрации  $\text{TiO}_2$  7.9 мол. % на фотографии неупорядоченный раздробленный материал.

На рис. 2 показаны распределения числа импульсов АЭ в зависимости от энергии в импульсе в виде зависимостей  $N(E > \epsilon)$  от  $\epsilon$ , где  $N$  – число импульсов, энергия которых  $E$  (вертикальная ось) выше величины  $\epsilon$ , принимающей последовательно значения энергии в зарегистрированных импульсах АЭ. Распределения построены в полулогарифмическом масштабе, в котором зависимость  $N$  от  $\epsilon$  в образцах с различным содержанием  $\text{TiO}_2$  проявилась отрезками прямых с различным наклоном, соответствующих соотношению

$$\lg N(E > \epsilon) \propto -a\epsilon, \quad (1)$$

где  $a$  – наклон прямой. Освобождаясь от логарифма, получаем выражение (1) в экспоненциальной форме

$$N(E > \epsilon) \propto \exp(-a\epsilon). \quad (2)$$

Экспоненциальный (пуассоновского типа) закон распределения энергии сигналов АЭ указывает на случайный характер образования микротрещин, в котором параметр  $a$  (наклон прямых) отражает относительный вклад “больших” и “малых” событий в процесс накопления дефектов. В данном случае при малых значениях параметра  $\epsilon$  (область наиболее сильных АЭ-импульсов) количество импульсов приблизительно одинаковое при повреждении всех образцов, тогда как больший наклон  $a$  при росте концентрации диоксида титана до 7.3 мол. % указывает на увеличение относительного вклада в распределение по энергиям мелких трещин. В то же время, при концентрации  $\text{TiO}_2$  7.9 мол. % наклон зависимости  $N(E > \epsilon)$  от  $\epsilon$  вновь уменьшается ввиду перехода к хрупкому разрушению (рис. 1г, фото) с ростом количества более крупных трещин, что можно объяснить началом кристаллизации стекла.

Действительно, содержание диоксида титана 6–9 мол. % в стеклах  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$  является пограничным для девитрификации стекла с формированием кристаллов рутила и анатаза. В различных исследованиях для критической концентрации начала разделения фаз назывались содержания  $\text{TiO}_2$  8.5 мас. % (6.4 мол. %) – фиксировались точечные вкрапления кристаллитов [18], 11.5 мас. % (8.6 мол. %) [19], 12 мас. % (9 мол. %) [16] в зависимости от способа синтеза бинарного стекла. В нашем случае беспорядочное разрушение аморфно-кристаллической структуры проявилось при концентрации  $\text{TiO}_2$  7.9 мол. %.

**Спектроскопия КР.** Колебательная спектроскопия широко применяется для анализа состояния титан-силикатной сетки по положению и интенсивности структурных полос в спектре в зависимости от состава образцов. В частности, ранее было показано [20], что интенсивность полос 935 и 1105  $\text{см}^{-1}$  в спектре КР, ответственных за содержание в бинарном стекле мостиков  $\text{Si-O-Ti}$  [5], растет с увеличением концентрации  $\text{TiO}_2$  до 7–8 мол. %, а при дальнейшем росте содержания легирующей добавки их интенсивность остается постоянной (рис. 3). Последнее обстоятельство согласуется с приведенным выше результатом механических испытаний, показавшим, что именно при концентрации  $\text{TiO}_2$  7.9 мол. % в стекле начинается выпадение кристаллитов, а новых мостиков  $\text{Si-O-Ti}$  почти не образуется.

В настоящей работе методом низкочастотной спектроскопии КР была выполнена оценка надмолекулярного строения образцов с различным содержанием оксида титана. Наблюдался так на-

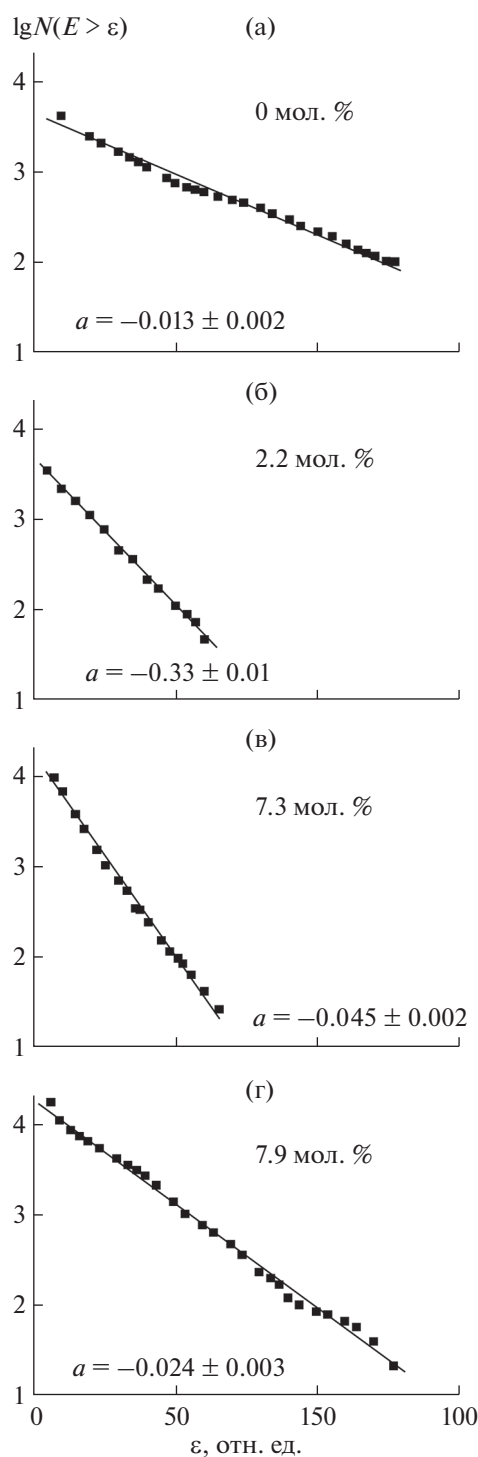


Рис. 2. Распределения числа импульсов АЭ в зависимости от энергии в импульсе.

зываемый “бозонный пик”, чувствительный к радиусу дальнего порядка в неупорядоченных твердых телах, в частности в стеклах. Природа и положение пика отражают характер и степень структурных корреляций, ограниченных нанометровым масштабом [21].

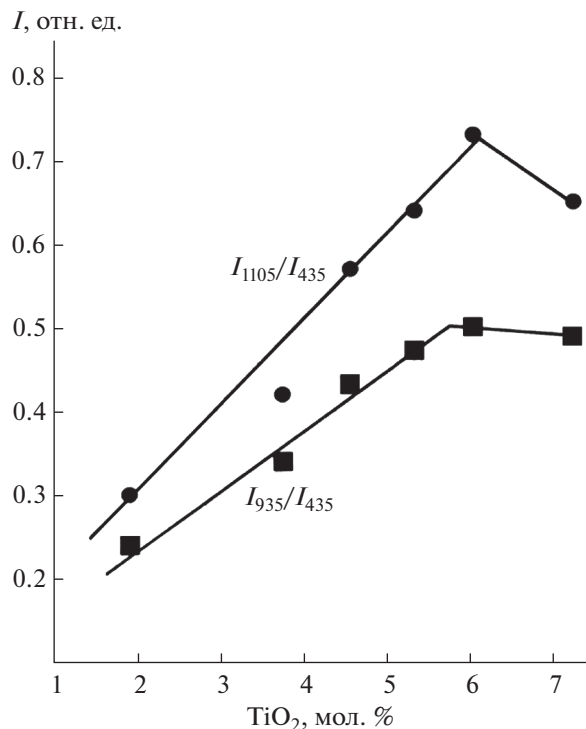


Рис. 3. Интенсивности полос КР 1105 и 935  $\text{см}^{-1}$ , отнесенные к интенсивности “стандартной” полосы 435  $\text{см}^{-1}$  в спектре  $\text{SiO}_2$ , в зависимости от содержания  $\text{TiO}_2$  в бинарном стекле (воспроизведено из [20]).

На рис. 4а показаны спектры КР в области 10–100  $\text{см}^{-1}$ , в которых проявляется широкая полоса бозонного пика. Положение максимума полосы  $\omega_b$ , определяется формулой

$$\omega_b \approx 0.7v/R_{cor}, \quad (3)$$

где  $v$  – скорость звука;  $R_{cor}$  – радиус структурной корреляции [22]. В легированных образцах наблюдается низкочастотный сдвиг полосы при содержании  $\text{TiO}_2$  от 2.2 до 7.9 мол. %. Эффект не мог быть связан с изменением скорости звука при изменении состава стекол. Скорость звука пропорциональна квадратному корню из модуля Юнга, уменьшение которого составляет при введении легирующей добавки 7.9 мол. % лишь 5% [9]; плотность также почти неизменна, поскольку большая плотность  $\text{TiO}_2$  по сравнению с  $\text{SiO}_2$  (4.2 против 2.2  $\text{г/см}^3$ ) компенсируется большим размером тетраэдров  $\text{TiO}_4$  с увеличением свободного объема [15]. Поэтому изменение положения бозонного пика с 61  $\text{см}^{-1}$  в чистом  $\text{SiO}_2$  до примерно 49, 42 и 41  $\text{см}^{-1}$  в бинарных стеклах с содержанием  $\text{TiO}_2$  2.2, 7.3 и 7.9 мол. % соответственно показывает увеличение величины  $R_{cor}$  при приближении к критической концентрации примеси (рис. 4б), выше которой бинарные связи  $\text{Si-O-Ti}$  не образуются. Рост радиуса корреляции структурно обу-

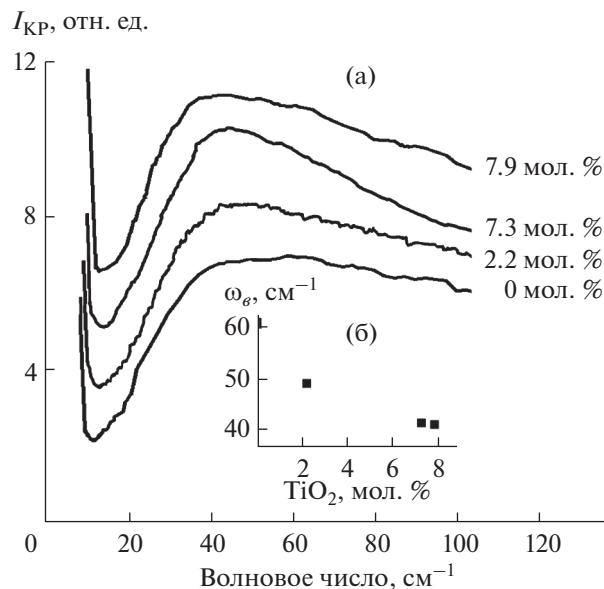


Рис. 4. Спектры КР стекол  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  (а) и положение в спектре бозонного пика в зависимости от содержания  $\text{TiO}_2$  (б).

словлен увеличением масштаба элементов стеклообразующей сетки из-за более длинной связи  $\text{Ti-O}$  по сравнению со связью  $\text{Si-O}$  (1.84  $\text{Å}$  против 1.62  $\text{Å}$  [23]). Таким образом, оба спектроскопических маркера стабильности системы  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  – интенсивность полос дублета КР 935–1105  $\text{см}^{-1}$  и положение бозонного пика – коррелируют с выраженным изменением характера разрушения стекла при концентрации диоксида титана около 8 мол. %.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Характер ударного разрушения стекол  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  (содержание диоксида титана от 0 до 7.9 мол. %) сопоставлен с изменениями радиуса структурной корреляции  $R_{cor}$  в неупорядоченных системах, определенными по положению низкочастотного “бозонного пика” в спектре КР. Показано, что величина  $R_{cor}$  растет при увеличении содержания легирующей добавки в бинарном стекле из-за большего объема тетраэдров  $\text{TiO}_4$ , сопряженных с элементами  $\text{SiO}_4$ . Одновременно в разрушаемом поверхностном слое стекла распределение трещин по размерам смещается в сторону более мелких дефектов. При достижении концентрации  $\text{TiO}_2$  7.9 мол. % стеклообразующая сетка теряет устойчивость, происходит частичная кристаллизация, размер трещин вновь увеличивается, а морфология разрушения приобретает нерегулярный характер.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nortberg M.E.* Glass Having an Expansion Lower than That of Silica: U.S. Patent 2,326,059. 1943.
2. *Smeets V., Boissière C., Sanchez C., Gaigneaux E.M., Peeters E., Sels B.F., Dusselier M., Debecker D.P.* Aerosol Route to  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ : Catalysts with Tailored Pore Architecture and High Epoxidation Activity // *Chem. Mater.* 2019. V. 31. P. 1610–1619.
3. *Баранчиков А.Е., Копица Г.П., Ёров Х., Силягина Н., Лермонтова С.А., Павлова А.А., Котцов С., Гарамус В., Рюхтин В.* Бинарные аэрогели на основе  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ : анализ структуры методами малоуглового рассеяния // *Журн. неорган. химии.* 2021. Т. 66. С. 774–784.  
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21060052>
4. *Ёров Х.Э., Силягина Н.А., Баранчиков А.Е., Лермонтов С.А., Борило Л.П., Иванов В.К.* Бинарные аэрогели  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ : синтез в новых сверхкритических средах и исследование термической стабильности // *Журн. неорган. химии.* 2016. Т. 61. № 11. С. 1391–1398.
5. *Соколов В., Плотниченко В., Дианов В.* Квантово-химическое моделирование титановых центров в титаносиликатных стеклах // *Неорган. материалы.* 2006. Т. 42. № 11. С. 1393–1408.
6. *Henderson G., Fleet M.* The Structure of Ti Silica Glasses by Micro-Raman Spectroscopy // *Can. Mineral.* 1995. V. 33. P. 399–408.
7. *Scannell G., Laille D., Célerié F., Huang L., Rouxel T.* Interaction between Deformation and Crack Initiation under Vickers Indentation in  $\text{Na}_2\text{O-TiO}_2\text{-SiO}_2$  Glasses // *Front. Mater.* 2017. V. 4. № 6.  
<https://doi.org/10.3389/fmats.2017.00006>
8. *Gulati S.* Mechanical Properties of  $\text{SiO}_2$  vs.  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  Bulk Glasses and Fibers // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1992. V. 244. P. 67–83.
9. *Павлова Г.А.* Свойства и структура стекол системы  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  // *Физика и химия стекла.* 1982. Т. 8. С. 395–405.
10. *Кухаренко С.А., Шило А.Е., Иценко П.П., Куцай А.Н.* Влияние диоксида титана на структуру силикатных многокомпонентных стекол // *Сверхтвердые материалы.* 2010. № 6. С. 41–54.
11. *Казьмина О.В., Семухин Б.С., Елистратова А.В., Опаренков Ю.В.* Влияние малых добавок диоксида титана на физико-механические свойства пено-стекляных материалов // *Вестн. ТГУАСУ.* 2014. № 2. С. 110–117.
12. *Afik M., Zarrucki J.* Protective Coatings  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  on Steel Obtained by Deep Coating // *J. Mater. Sci. Lett.* 1994. V. 17. P. 1301–1304.
13. *Du W., Cai Sh., Zhang Y., Chen H.* Preparation and Optical Application of  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  Composite Hardening Coatings with Controllable Refractive Index by Synchronous Polymerization // *Coatings.* 2021. V. 11. № 2. P. 129–144.
14. *Thim G.P., Oliveira M.A.S., Oliveira E.D.A., Melo F.C.L.* Sol-Gel Silica Film Preparation from Aqueous Solutions for Corrosion Protection // *J. Non-Cryst. Solids.* 2000. V. 273. № 1–3. P. 124–128.
15. *Scannell G., Huang L.* Structure and Thermo-Mechanical Response of  $\text{Na}_2\text{O-TiO}_2\text{-SiO}_2$  Glasses to Temperature // *J. Non-Cryst. Solids.* 2016. V. 453. P. 46–58.
16. *Schultz P.C.* Binary Titania-Silica Glasses Containing 10 to 20 wt. %  $\text{TiO}_2$  // *J. Am. Ceram. Soc.* 2006. V. 59. P. 214–219.
17. *Kamiya K., Sakka S.* Thermal Expansion of  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  and  $\text{TiO}_2\text{-GeO}_2$  Glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* 1982. V. 52. P. 357–363.
18. *Minehan W.T., Schaefer M.R., Brass G.L.* Novel Model for the Sintering of Titania-Silica Powder Compacts with a Bimodal Pore-Size Distribution // *J. Non-Cryst. Solids.* 1992. V. 147 & 148. P. 582–587.
19. *Evans D.L.* Solid Solution of Titania in Silica // *J. Am. Ceram. Soc.* 1970. V. 53. P. 418–419.
20. *Knight D.S., Pantano C.G., White W.B.* Raman Spectra of Gel-Prepared Titania-Silica Glasses // *Mater. Lett.* 1989. V. 8. № 5. P. 156–160.
21. *Малиновский В.К., Новиков В.Н., Соколов А.П.* Низкочастотное рассеяние света в стеклообразных материалах // *Физика и химия стекла.* 1989. Т. 15. С. 331–344.
22. *Ovsyuk N.N., Novikov V.N.* Influence of Structural Disorder on Raman Scattering in Amorphous Porous Silicon // *Phys. Rev. B.* 1998. V. 57. № 23. P. 14615 (3 pages).
23. *Farges F., Brown G., Navrotsky A., Gan H., Rehr J.* Coordination Chemistry of Ti(IV) in Silicate Glasses and Melts: II. Glasses at Ambient Temperature and Pressure // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1996. V. 60. P. 3039–3053.