

ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫЕ АЛЮМОБОРАТЫ, СТЕКЛА И НОВЫЙ
КЛАСС СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ –
«РАФАЭЛИТОВ» НА ИХ ОСНОВЕ

Р. М. ОГАНЕСЯН

Научно-исследовательское и производственное предприятие
материаловедения, Ереван

Поступило 1 X 2003

Исследованы процессы, протекающие при синтезе кристаллических щелочно-земельных алюмоборатов, которые идут через образование в шихтных компонентах метаборатов с их последующим взаимодействием с оксидом алюминия.

Границы стеклообразования в системах $BaB_2O_4-Al_2O_3$, $SrB_2O_4-Al_2O_3$ и $CaB_2O_4-Al_2O_3$ изменяются от 5-10 до 55 мол.% Al_2O_3 . Введение Al_2O_3 снижает температуру плавления исходных боратов и способствует образованию эвтектик (25-35 мол.% Al_2O_3), а затем тройных щелочно-земельных алюмоборатов с общей формулой $RA_2B_2O_7$ ($R=Ba, Sr, Ca$) (50 мол.% Al_2O_3). Определены температуры и характер плавления, рентгенографические характеристики синтезированных кристаллических соединений. Исследованы закономерности изменения коэффициента термического расширения (ТКЛР) стекол систем $RB_2O_4-Al_2O_3$ ($R=Ba, Sr, Ca$) и продуктов их кристаллизации. Выявлена анизотропия термического расширения закристаллизованных стекол стехиометрических составов, имеющих низкие и минусовые значения ТКЛР.

На основании выявленных закономерностей разработаны составы стеклокристаллических материалов и стеклоцементов (рафаэлитов), сочетающих низкий ТКЛР (0-40), низкие диэлектрические проницаемость ($\epsilon=4-6$) и потери ($tg\delta=7-11\cdot 10^{-4}$) с низкими температурами варки (1400-1500°C).

Рис. 5, табл. 1, библиограф. ссылок 32.

Для расширения базы новых технических стекол и их производных – стеклокристаллических материалов, остается актуальной задача более глубокого исследования физико-химических свойств и структуры как новых, так и известных кристаллических соединений и вовлечения их в сферу деятельности материаловедов. Существующие технические возможности позволяют получать в стеклообразном состоянии

расплавы множества известных неорганических кристаллических соединений независимо от их температуры плавления и катионно-анионной составляющей [1-3]. При переходе в стеклообразное состояние стекла сохраняют структурные особенности исходных кристаллических соединений [4] и их свойства являются определяющими при проектировании и синтезе стеклокристаллических материалов [5]. К числу таких слабо изученных кристаллических соединений можно отнести щелочно-земельные алюмобораты, систематическому исследованию которых как в кристаллическом, так и в стеклообразном состояниях посвящено ограниченное количество работ. В литературе практически отсутствуют сведения о физико-химических свойствах кристаллических щелочно-земельных алюмоборатов, а некоторые диаграммы состояния не исследованы вообще.

Исследования стеклообразования и физико-химических свойств стекол в системах $RO-Al_2O_3-B_2O_3$ проведены в работах [6-10]. В работах [11-16] были исследованы также кристаллические соединения, образующиеся в системах $RO-Al_2O_3-B_2O_3$. Авторы [6-12, 16-26], несмотря на различие методик определения стеклообразования и варки стекол, установили общие закономерности стеклообразования и выявили уникальные электрофизические свойства стекол данных систем. Наибольшее количество составов стекол было синтезировано в кальций-алюмоборатной системе (рис. 1).

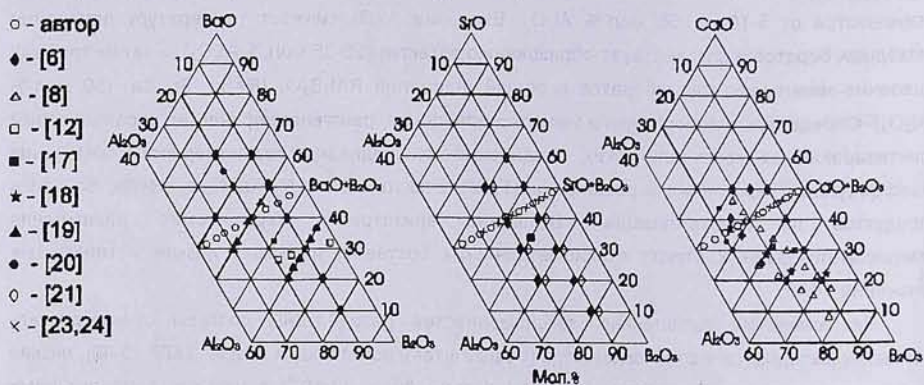


Рис. 1. Составы стекол, синтезированных различными авторами в системах $RO-Al_2O_3-B_2O_3$.

Однако как в данной, так и в стронций- алюмоборатной системах не были синтезированы стекла эквимолекулярных составов $RO \cdot Al_2O_3 \cdot B_2O_3$. Хотя часть синтезированных составов и находилась в полях кристаллизации тройных щелочно-земельных алюмоборатов, авторы не приводят данные ТКЛР и диэлектрических характеристик как стекол, так и продуктов их кристаллизации. Исключение составила система $BaO-Al_2O_3-B_2O_3$, где в псевдобинарной системе $BaB_2O_4-Al_2O_3$

были сварены и исследованы стекла, содержащие 50-55 мол.% Al_2O_3 [25].

В настоящей работе мы попытались дополнить имеющиеся пробелы в синтезе тройных щелочно-земельных кристаллических алюмоборатов эквимолекулярных составов, стекол и стеклокристаллических материалов на их основе.

Методика эксперимента

В качестве шихтных компонентов для синтеза кристаллических соединений и варки стекол использовались ортоборная кислота, гидроокись или окись алюминия, карбонаты кальция, стронция и бария ("х.ч." или "ос.ч."). Твердофазовый синтез кристаллических щелочно-земельных алюмоборатов осуществлялся термообработкой тщательно перемешанных и отпрессованных таблеток смесей при температурах соответствующих эффектов на кривых ДТА. Интерпретация дериватограмм осуществлялась на основе количественного расчета кривых ТГ кристаллооптической и рентгенографической идентификацией продуктов.

Синтез стекол в количестве до 100 г осуществлялся в платиновых тиглях емкостью до 50 мл в электрической печи марки "Superterm 17/08" фирмы Nabeg при 1300-1600°C в течение 1 ч. Стеклообразование определялось грануляцией 20-30 г расплава в холодную воду. Наличие кристаллической фазы в образцах определялось визуально и кристаллооптически под микроскопом "ПОЛАМ Р-312". С целью стабилизации улета бора при варке стекол применяли предварительно синтезированные метабораты бария, стронция и кальция. Синтез метаборатов проводился в кварцевых стаканах при 850-900°C и контролировался ДТА. Были подобраны режимы варки стекол и откорректированы потери основного «летучего компонента» — борного ангидрида. Данные химического анализа гранулятов расплавов показали совпадение расчетных и фактических величин содержания B_2O_3 , не превышающих 0,2 масс. %.

Дериватографические исследования стекол проводились на дериватографе "Q-1500" (платиновые тигли, навеска порошков 500-600 мг, скорость нагрева — 15 К/мин). Измерения ТКЛР и температур стеклования (T_g) проводились со скоростью нагрева 3 К/мин на вертикальном кварцевом dilatометре "ДКВ-4А", отградуированном эталоном кварцевого стекла. Рентгенографические исследования проводились на дифрактометре "ДРОН-3" (порошковый метод, $\text{CuK}\alpha$ - излучений, Ni-фильтр).

Результаты экспериментов и их обсуждение

Синтез кристаллических алюмоборатов. Детально исследованы процессы, протекающие при нагреве исходных реактивов, в бинарных и тройных смесях. При термообработке исходных реактивов наблюдались следующие превращения. Двухступенчатое разложение ортоборной кислоты с образованием B_2O_3 (95-150, 150-200°C) и его плавление (450-550°C); разложение карбоната кальция происходит в интервале 600-970, стронция — 960-1300, бария — 1000-1500°C (температурный предел дериватографа).

Взаимодействия в бинарных смесях $RCO_3 + 2H_3BO_3$. До 515°C во всех смесях происходит дегидратация H_3BO_3 с образованием $B_2O_{3(ж)}$. При нагреве в дериватографическом режиме в интервалах 515-620 (бариевая), 520-715 (стронциевая) и 596-715°C (кальциевая) в смесях начинается взаимодействие между карбонатами и $B_2O_{3(ж)}$. Взаимодействие идет поэтапно: образование многоборных боратов (BaB_8O_{13} , BaB_4O_7 , SrB_6O_{10} , SrB_4O_7 , SrB_4O_7 , CaB_4O_7); образование метаборатов бария, стронция и кальция; образование малоборных соединений ($Ba_3B_2O_6$, $Ca_2B_2O_5$); взаимодействие много- и малоборных соединений с образованием метаборатов; плавление метаборатов бария 1095-1135, стронция 1150-1210, кальция 1170-1200°C. Сходимость материальных балансов по B_2O_3 и $BaCO_3$, $SrCO_3$ и $CaCO_3$, рассчитанных по кривым дериватографических потерь веса в соответствии с приведенной схемой превращений, составила 98,8-99,2%. В продуктах термообработки (850-900°C, 24 ч) бинарных смесей $BaCO_3 + 2H_3BO_3$, $SrCO_3 + 2H_3BO_3$ и $CaCO_3 + 2H_3BO_3$ рентгенографически были обнаружены только метабораты Ba, Sr и Ca. На дериватографических кривых имеются глубокие эндотермические эффекты плавления метаборатов: бария — 970-1110 (по [30] 1095°C), стронция — 1140-1220 (по [29] — 1155) и кальция — 1100-1195°C (по [29] 1180°C).

Взаимодействия в тройных смесях. Исследование процессов, протекающих в тройных смесях на основе карбонатов щелочно-земельных металлов, борной кислоты и окиси (или гидроокиси) алюминия, показало, что до 830-850°C протекают процессы, характерные для взаимодействий в бинарных смесях с образованием метаборатов. В дальнейшем при синтезе тройных щелочно-земельных алюмоборатов нами исследовалось взаимодействие предварительно синтезированных метаборатов с Al_2O_3 .

$BaB_2O_{4(кр)} + Al_2O_3$: до 750°C взаимодействия отсутствуют; 750-960°C — $BaB_2O_{4(кр)} + Al_2O_3 = BaO \cdot Al_2O_3 \cdot B_2O_{3(ж)}$ (эндотермия); >960°C — гомогенизация расплава.

$\text{SrB}_2\text{O}_{4(\text{кр})} + \text{Al}_2\text{O}_3$: до 830°C взаимодействия отсутствуют; $830-895^\circ\text{C}$ — $\text{SrB}_2\text{O}_{4(\text{кр})} + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_{3(\text{кр})}$ (эндотермия); $895-985^\circ\text{C}$ — плавление эвтектической смеси между $\text{SrB}_2\text{O}_{4(\text{кр})}$ и $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_{3(\text{кр})}$; $985-1030^\circ\text{C}$ — плавление $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_{3(\text{кр})}$ с образованием расплава и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3(\text{кр})}$ (острая эндотермия); $>1030^\circ\text{C}$ — растворение непрореагировавших компонентов и гомогенизация расплава.

$\text{CaB}_2\text{O}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$: до 850°C взаимодействия отсутствуют; $850-910^\circ\text{C}$ — $2\text{CaB}_2\text{O}_{4(\text{кр})} + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5(\text{кр}) + \text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9(\text{кр})$; $910-975^\circ\text{C}$ — $2\text{CaB}_2\text{O}_{4(\text{кр})} + \text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9(\text{кр}) = 2(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_{3(\text{кр})}) + \text{B}_2\text{O}_{3(\text{ж})}$; $975-1000^\circ\text{C}$ — $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5(\text{кр}) + \text{B}_2\text{O}_{3(\text{ж})} = 2\text{CaB}_2\text{O}_{4(\text{кр})}$ и плавление эвтектики между $\text{CaB}_2\text{O}_{4(\text{кр})}$ и $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_{3(\text{кр})}$ (эндотермия); $1035-1095^\circ\text{C}$ — плавление $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_{3(\text{кр})}$ с образованием расплава и $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33(\text{кр})}$ (интенсивная эндотермия); $>1095^\circ\text{C}$ — растворение непрореагировавших компонентов и промежуточных продуктов реакций и гомогенизация расплава.

Процессы боратообразования в бинарных смесях начинаются в интервалах $515-620$ (бариевая), $520-715$ (стронциевая) и $596-715^\circ\text{C}$ (кальциевая). Активному протеканию данных процессов при низкой температуре способствует образование B_2O_3 в жидкой фазе при разложении борной кислоты.

В тройных смесях процессам образования тройных боратов предшествуют процессы образования бинарных боратов. Использование предварительно синтезированных боратов исключает стадию образования бинарных боратов, и тройные алюмобораты начинают формироваться при температурах 750 (бариевая), 830 (стронциевая) и 910°C (кальциевая). Процессы образования тройных щелочно-земельных алюмоборатов в общем можно представить следующим образом:

1. Взаимодействие компонентов шихты с образованием метаборатов;
2. Взаимодействие метаборатов с окисью алюминия с образованием тройных щелочно-земельных алюмоборатов.

Синтез стекол и стеклокристаллических материалов и их свойства. Исходные метабораты бария, стронция, кальция после грануляции в холодную воду расплава от температур 1400°C содержали соответственно 95, 5 и 80 % кристаллической фазы. Введение Al_2O_3 в количестве 5 мол.% в системы $\text{SrB}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaB}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ и 10 мол.% в систему $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ снижает кристаллизационную способность расплавов и способствует стеклообразованию. Однако монолитные образцы стекол для измерения физико-химических свойств можно было стабильно получать и отжигать только начиная от 15-20 мол.% Al_2O_3 . Стеклообразование прекращалось при содержании 57,5-60 мол.% Al_2O_3 из-за нерастворения окиси алюминия в расплаве при $1500-1600^\circ\text{C}$ и его идентификации в виде $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [27] в непроварившихся спеках.

Дериватографические температуры плавления исходных метаборатов бария, стронция и кальция равны соответственно 1140, 1180 и 1190°C (рис. 2). Они несколько выше известных данных 1095 [30], 1155[29] и 1180°C[29], что связано с различиями в проведении экспериментов. Введение 25-35 мол.% окиси алюминия в псевдобинарные системы $BaB_2O_4-Al_2O_3$, $SrB_2O_4-Al_2O_3$ и $CaB_2O_4-Al_2O_3$ (рис. 2) снижает температуры плавления исходных боратов, снижает кристаллизационную способность стекол и приводит к образованию областей эвтектических составов с температурами плавления 850, 890 и 990°C соответственно для Ba, Sr, Ca систем. При содержании 50 мол.% Al_2O_3 на кривых наблюдаются максимумы с температурами плавления 995 и 1135°C (Рис. 2, кр.1и3), соответствующие соединениям $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ ($T_{пл} = 910^\circ C$)[13] и $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ ($T_{пл} = 1015^\circ C$)[14].

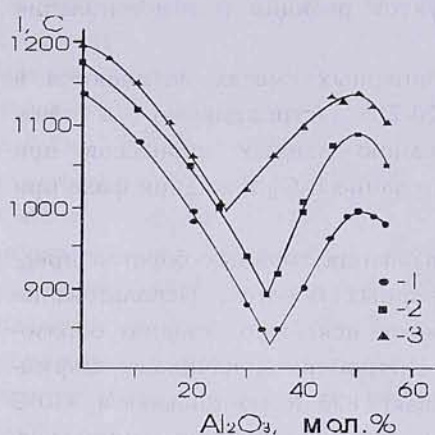


Рис.2. Диаграмма плавкости в системах $RB_2O_4-Al_2O_3$ (1-Ba, 2-Sr, 3-Ca).

Имеются упоминания о попытке синтеза соединения $SrO \cdot Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ [15,24]. Однако никаких сведений о физико-химических свойствах и его характеристиках авторы не приводят. Выявленная нами температура плавления соединения $SrO \cdot Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ равна 1070°C (рис.2, кр.2). Имеется также несоответствие кривых плавкости в системах $SrB_2O_4-Al_2O_3$ и $CaB_2O_4-Al_2O_3$, полученных нами и приведенных в ссылках [23,24], что связано с различиями в методиках.

На кривых ДТА стекол составов $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot B_2O_3$, $SrO \cdot Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ и $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ (рис.3, кр.1-3) наблюдаются четко выраженные экзоэффекты с максимумами при 940, 875 и 845°C и эндоэффекты с минимумами при 995, 1070 и 1135°C, свидетельствующие о кристаллизации и плавлении одной кристаллической фазы.

На кривой ДТА стекла состава $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ (рис. 3, кр. 3) имеется второй эндотермический эффект в интервале 1140-1255°C, который связан с растворением в расплаве $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$, выделяющегося во время инкогруэнтного плавления кристаллического $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ [14]. Кристаллический $SrO \cdot Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ также плавится инкогруэнтно, образуя расплав и соединение $\alpha-Al_2O_3$ (~5%), растворение которого в расплаве приводит к появлению на кривой ДТА второго, слабо выраженного, эндотермического эффекта в интервале 1110-1145°C (рис. 3, кр. 2). Аналогичная картина наблюдается на кривых ДТА предварительно закристаллизованных в течение 6 ч стекол при

температурах максимума экзоэффектов: мы имеем четко выраженные эндоэффекты плавления (рис.3, кр.1'-3'), а также вторые экзоэффекты, соответствующие растворению кристаллических $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ в соответствующих расплавах (рис.3, кр.2*, 3*). Более тщательное исследование продуктов плавления стекол и кристаллического соединения состава $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ показало, что оно также плавится инкогруэнтно с образованием 2-3% кристаллической фазы. Из-за малого количества эта фаза не проявляется на рентгенограммах и ее растворение в расплаве не проявляется в виде второго эндоэффекта на кривых ДТА. По-видимому, данные обстоятельства также не позволили автору работы [13] выявить инкогруэнтный характер плавления кристаллического $\text{BaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$.

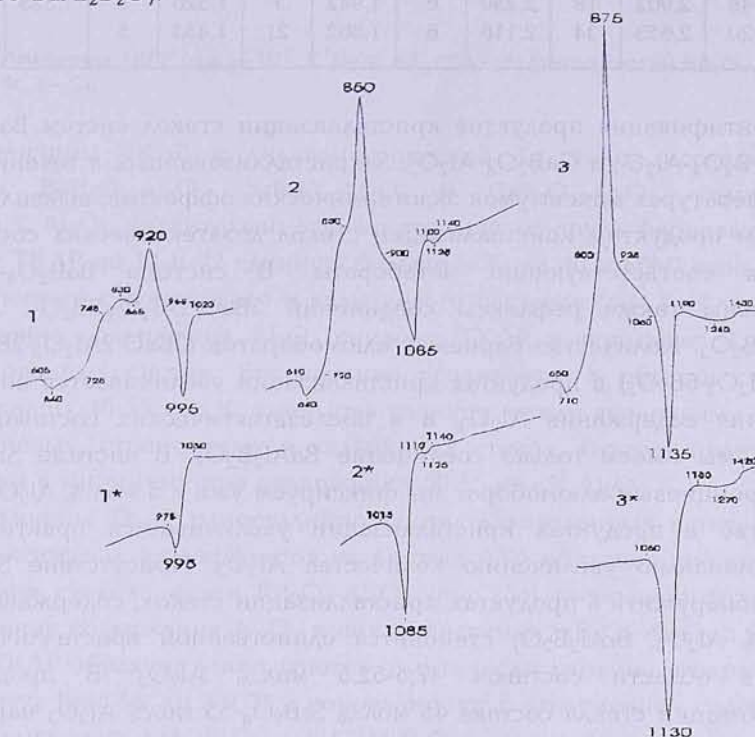


Рис. 3. Кривые ДТА (скорость нагрева 15 К/мин) стекол стехиометрических составов (1,2,3) и их продуктов кристаллизации (1*, 2*, 3*): 1 – стекло состава $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$; 1* – продукт его кристаллизации (900°C, 6 ч); 2 – стекло состава $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$; 2* – продукт его кристаллизации (850°C, 6 ч); 3 – стекло состава $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$; 3* – продукт его кристаллизации (870°C, 6 ч).

В монолитных и прессованных из порошков образцах стекол стехиометрических составов, закристаллизованных одностадийно с выдержкой 6 ч при температурах экзоэффектов, были идентифицированы: $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{BaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$), полное совпадение рентгенометрических характеристик с данными [13], $\beta\text{-CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$), полное совпадение рентгенометрических характеристик с данными [14]. Так как соединение $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ синтезировано впервые, его рентгенометрические характеристики приводим в таблице полностью. По

аналогии с бариевым и кальциевым алюмоборатами его формулу можно представить в виде $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$.

Таблица

**Рентгенометрические характеристики кристаллического $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$
(кристаллизация стекла стехиометрического состава $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
при 850°C , 6 ч)**

d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀
7,990	100	3,465	46	2,447	32	2,087	5	1,589	11	1,417	15
4,110	6	3,175	21	2,342	16	1,995	13	1,547	11	1,380	3
3,997	48	2,902	18	2,250	6	1,942	7	1,520	5	1,335	3
3,745	20	2,653	34	2,116	6	1,802	21	1,453	5		

Идентификация продуктов кристаллизации стекол систем BaB_2O_4 - Al_2O_3 , SrB_2O_4 - Al_2O_3 и CaB_2O_4 - Al_2O_3 , закристаллизованных в течение 6 ч при температурах максимумов экзотермических эффектов, выявила, что основным продуктом кристаллизации стекол доэвтектических составов являются соответствующие метабораты. В системе BaB_2O_4 - Al_2O_3 обнаружены также рефлексы соединений $3\text{BaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $5\text{BaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{B}_2\text{O}_3$. Количество бариевых алюмоборатов ($3\text{BaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ и $5\text{BaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{B}_2\text{O}_3$) в продуктах кристаллизации увеличивается по мере увеличения содержания Al_2O_3 , а в послеэвтектических составах (40-55мол.%) мы имеем только соединение $\text{BaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$. В системе SrB_2O_4 - Al_2O_3 стронциевый алюмоборат мы фиксируем уже с 5 мол.% Al_2O_3 . Его количество в продуктах кристаллизации увеличивается практически пропорционально увеличению количества Al_2O_3 . Присутствие SrB_2O_4 можно обнаружить в продуктах кристаллизации стекол, содержащих до 45 мол.% Al_2O_3 . $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ становится единственной кристаллической фазой в области составов 47,5-52,5 мол.% Al_2O_3 . В продуктах кристаллизации стекла состава 45 мол.% SrB_2O_4 -55 мол.% Al_2O_3 наряду с $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (95%) появляются рефлексы соединения $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$) [28] (~5%). В системе CaB_2O_4 - Al_2O_3 наблюдается картина, аналогичная стронциевой, с той лишь разницей, что в интервале 5-45 мол.% Al_2O_3 рентгенометрически фиксируется смесь ($\alpha + \beta$)- $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ и только β - $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ при содержании $\text{Al}_2\text{O}_3 > 45$ мол.%. В составе, содержащем 55мол.% Al_2O_3 и находящемся на границе области стеклообразования, наряду с β - $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ фиксируется появление на рентгенограмме рефлексов соединения $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$) [28]. Данные по продуктам кристаллизации стекол в системе BaB_2O_4 - Al_2O_3 коррелируют с данными [13,25], а в системе CaB_2O_4 - Al_2O_3 — с данными [14].

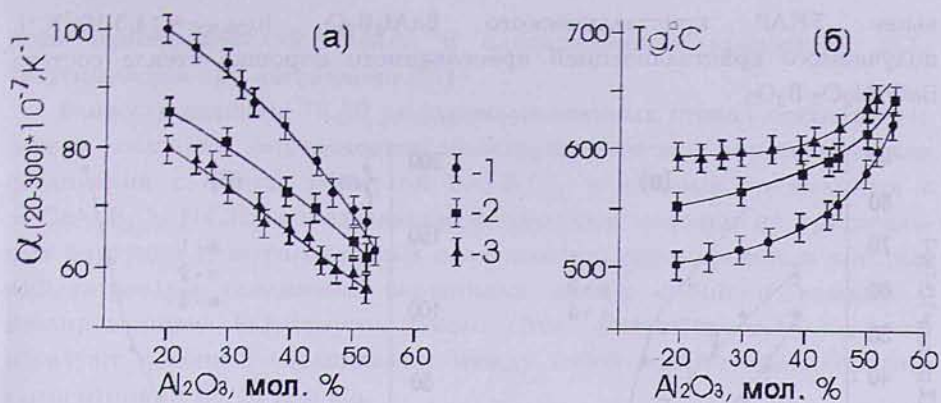


Рис. 4. Изменение ТКЛР ($\alpha_{20-300} \cdot 10^{-7}, K^{-1}$) – (а) и $T_g(^{\circ}C)$ – (б) стекол систем $RB_2O_4-Al_2O_3$. 1 – Ba, 2 – Sr, 3 – Ca.

Величины ТКЛР и дилатометрической T_g стекол исследованных систем $BaB_2O_4-Al_2O_3$, $SrB_2O_4-Al_2O_3$ и $CaB_2O_4-Al_2O_3$, содержащих 20 мол.% Al_2O_3 , значительно отличаются друг от друга: бариевые стекла имеют ТКЛР на 13 и 22 единицы больше и T_g на 40 и 80 $^{\circ}C$ меньше, чем аналогичного стронциевого и кальциевого составов (рис.4). Дальнейшее увеличение содержания Al_2O_3 снижает ТКЛР и повышает T_g стекол исследованных систем. Его влияние усиливается в области составов, содержащих 40-55 мол.%, уменьшая разницу между значениями ТКЛР и T_g бариевых, стронциевых и кальциевых стекол, которая практически сводится к минимуму при содержании 50-55 мол.% Al_2O_3 .

Величины ТКЛР одностадийно закристаллизованных в течение 6 ч при максимумах экзоэффектов на кривых ДТА образцов прессованных порошков стекол систем $RB_2O_4-Al_2O_3$ (рис. 5а) уменьшаются по мере увеличения содержания Al_2O_3 в них. В системах $SrB_2O_4-Al_2O_3$ и $CaB_2O_4-Al_2O_3$ ТКЛР образцов уменьшаются практически линейно и параллельно друг другу (рис.5а, кр.2 и 3) и коррелируют с увеличением содержания кристаллических $SrAl_2B_2O_7$ и $\beta-CaAl_2B_2O_7$ и уменьшением содержания метаборатов стронция и кальция в продуктах кристаллизации стекол. Стронцийсодержащие закристаллизованные стекла имеют меньшие значения ТКЛР, чем их кальциевые аналоги, что связано с меньшей величиной ТКЛР кристаллического алюмобората стронция ($\alpha_{20-300} = 5,5 \cdot 10^{-7} K^{-1}$) по сравнению с $\beta-CaAl_2B_2O_7$ ($\alpha_{20-300} = 16,7 \cdot 10^{-7} K^{-1}$). ТКЛР барийсодержащих закристаллизованных стекол при содержании 40-55 мол.% Al_2O_3 , когда продуктом кристаллизации является только $BaAl_2B_2O_7$, уменьшается значительно быстрее, чем в области составов, содержащих в продуктах кристаллизации соединения $3BaO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$, $5BaO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 6B_2O_3$ (рис.5 а, кр1). Суммарная величина ТКЛР кристаллических $3BaO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$, $5BaO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 6B_2O_3$, по-видимому,

выше ТКЛР кристаллического $\text{BaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ($\alpha_{20-300} = 14,3 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$), получаемого кристаллизацией прессованного порошка стекла состава $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$.

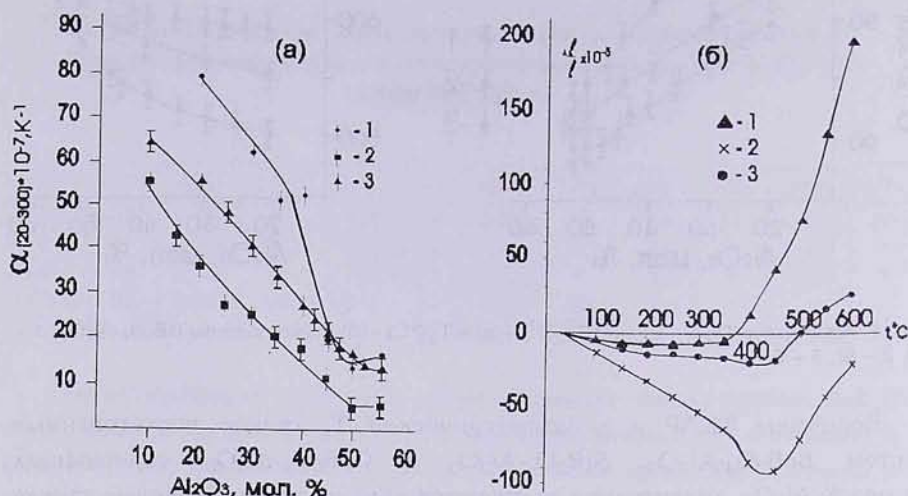


Рис. 5. (а) Изменение ТКЛР (в интервале 20-300°C) закристаллизованных прессованных порошков стекол систем: 1 — $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$; 2 — $\text{SrB}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$; 3 — $\text{CaB}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ (а). Относительное удлинение закристаллизованных монокристаллических образцов стекол системы $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$. 1 — 45 мол.% Al_2O_3 , 840°C, 6 ч; 2 — 50 мол.% Al_2O_3 , 900°C, 6 ч; 3 — 55 мол.% Al_2O_3 , 900°C, 6 ч (б).

Представляют интерес кривые изменения относительного удлинения закристаллизованных монокристаллических стекол системы $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$, содержащих 45-55 мол.% Al_2O_3 (рис.5 б, кр.1-3). На кривых наблюдается явная анизотропия: вначале происходит уменьшение относительного удлинения образцов, после чего в интервале 400-450°C происходят изменения характера кривых и относительное удлинение становится положительным. Наименьшее значение относительного удлинения имеют закристаллизованные образцы стехиометрического состава $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (рис.5 б, кр.2), у которого величина ТКЛР в интервале 20-425°C достигает минуса $17 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$, а в интервале 20-300°C величина ТКЛР равна минус 13 единиц, что почти на 20 единиц меньше, чем у образцов закристаллизованных прессованных порошков стекол того же состава. Для закристаллизованных стекол стехиометрических составов $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ величины ТКЛР закристаллизованных монокристаллических образцов и прессованных порошков практически совпадают. Они также имеют менее выраженную анизотропию ТКЛР. Характер кривой изменяется при 250°C для закристаллизованных стекол состава $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, а для состава $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ — при 100°C. Анизотропия термического расширения может быть связана с аномальным сжатием по одной из

осей кристаллической ячейки и одновременным вращением VO_3 -треугольников при нагревании [31].

Близость величин ТКЛР закристаллизованных стекол стехиометрических составов определяется изоструктурностью кристаллических соединений с общей формулой $\text{RAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$, в которых по аналогии с $\alpha\text{-CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ [14,32] определяющими являются цепочки из тригональных боратных и тетрагональных алюминатных группировок, в которых AlO_4 -тетраэдры соединены вершинами между собой и каждый с изолированным VO_3 -треугольником. Эти алюмоборатные цепочки образуют колонны, соединяемые между собой восьмикоординированными атомами Ba, Sr или Ca.

В структуре стекол состава $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ с помощью ИК спектров было обнаружено наличие атомов бора только в тройной, а атомов алюминия — в четверной координациях [25]. По-видимому, при переходе в стеклообразное состояние кристаллических щелочно-земельных алюмоборатов в стеклах формируются бороалюминатные структурные единицы, состоящие из AlO_4 -тетраэдров и VO_3 -треугольников и восьмикоординированных атомов Ba, Sr или Ca. Последние, независимо от величины ионного радиуса, играют «цементирующую роль» в алюмоборатных структурных единицах.

Новый вид стеклокристаллических материалов — рафаэлитов, имеющих низкий ТКЛР (0-20), и стеклоцементов с ТКЛР (20-40) разработан на основе стехиометрических щелочно-земельных алюмоборатов путем регулирования составов, режимов и природы кристаллизации и растекаемости синтезированных стекол. Обе группы стеклокристаллических материалов имеют низкие диэлектрические проницаемость ($\epsilon = 4-6$) и потери ($\text{tg} \delta = 7-11 \cdot 10^{-4}$). Рафаэлиты имеют самую низкую температуру варки ($1400-1500^\circ\text{C}$, 1-2 ч) из всех известных нам ситаллов с низким ТКЛР.

Автор выражает благодарность МНТЦ (Москва) за финансирование проекта А-288, в рамках которого была проведена настоящая работа. Автор также искренне признателен всем участникам проекта за активное участие в настоящих исследованиях: синтезе кристаллических боратов, стекол, ситаллов, проведении дилатометрических, дериватографических и рентгеновских измерений, расшифровке дериватограмм и рентгенограмм, изучении физико-химических свойств.

ՀՈՂԱԼԿԱԼԻԱԿԱՆ ԱԼՅՈՒՍԱՐՈՐԱՏՆԵՐ, ԱՊԱԿԻՆԵՐ ԵՎ ՆՈՐ ԴԱՍԻ ԱՊԱԿԵՔՅՈՒՐԵԼԱՅԻՆ ՆՅՈՒԹԵՐ ՌԱՖԱԵԼԻՏՆԵՐ ՆՐԱՆՑ ՀԻՄՆԱՆ ՎՐԱ

Ռ. Մ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

Հետազոտվել են բյուրեղական հողալվալիական ալյումաբորատների սինթեզի ժամանակ տեղի ունեցող պրոցեսները: $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SrB}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaB}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ համակարգերում ուսումնասիրվել են ապակեզրացման տիրույթները, հալման

դիագրամները, ջերմային ընդարձակման գործակցի փոփոխությունները ապակե և բյուրեղացված վիճակներում: Այդ միացությունների հիման վրա մշակվել են նոր դասի ապակեբյուրեղային նյութեր - ռաֆաելիտներ, որոնք ունեն ցածր ջերմային ընդարձակման գործակից, ցածր դիէլեկտրիկական թափանցելիություն, ցածր դիէլեկտրիկ կորուստներ և ցածր ելման ջերմաստիճաններ:

ALKALINE-EARTH ALUMINUM BORATES, GLASSES AND NEW KIND OF GLASS CERAMICS – RAFAELITES ON THEIR BASIS

R. M. HOVHANNISYAN

The processes taking place at the crystalline alkaline-earth aluminum borate syntheses were studied. Ternary alkaline-earth aluminum borate solid state sintering carried out through metaborate formation within ternary mixture and their reaction with alumina. The glass-forming borders in $BaB_2O_4-Al_2O_3$, $SrB_2O_4-Al_2O_3$ and $CaB_2O_4-Al_2O_3$ pseudo-binary systems are from 5-10 to 55 mol% Al_2O_3 . The introduction of alumina reduced melting point of initial metaborates, promotes to simple eutectic area formation (25-35 mol.% Al_2O_3) and ternary alkaline-earth aluminum borate formation with common formula $RAI_2B_2O_7$ ($R=Ba, Sr, Ca$) (50 mol.% Al_2O_3). The melting points and X-rays characteristics of sintering ternary crystalline compounds were detected. All $RAI_2B_2O_7$ crystalline compounds have incongruent melting. The changes of TEC and T_g of glasses of $RB_2O_4-Al_2O_3$ ($R=Ba, Sr, Ca$) systems and products of their crystallization were studied. The anisotropy of Thermal Expansion Coefficient (TEC) of crystallized glasses of ternary stoichiometric compositions were observed. These crystallized glass compositions have low or negative TEC. New kind of glass ceramics (Rafaelites) with TEC $0-20 \cdot 10^{-7} K^{-1}$ and also glass-fiber reinforced cements with TEC $20-40 \cdot 10^{-7} K^{-1}$ at an interval 20-300°C by regulating the compositions, nature of crystallization, flowability and heat treatment regimes of synthesized glasses at temperature range 600-850°C were developed on the basis of Ba, Sr and Ca aluminum borates. Both groups of glass crystalline materials have low dielectric constant ($\epsilon=4-6$) and dielectric losses ($tg\delta=7-11 \cdot 10^{-4}$). The glass ceramics Rafaelites have lowest melting temperature and melting duration (1400-1500°C, 1-2 hours) among all known to us glass ceramics with low TEC.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Hoffmann H-J. Proc.XIX Int.Congr.Glass. Extended Abstract. v.2, p.80, Edinburgh, Scotland, 1-6 July, 2001.
- [2] Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы. М., Металлургия, 1987, с.328.
- [3] Гамаюнов К.В., Осико В.В., Татаринцев В.М. //ДАН СССР, 1984, т.279, № 4, с.912.
- [4] Минаев В.С. //Физика и химия стекла, 1996, т.22, №3, с.314.
- [5] Тыкачинский И.Д.Проектирование и синтез стекол и ситаллов с заданными свойствами. М., Стройиздат, 1977, с.144.
- [6] Hirayama C. J. //Am. Ceram. Soc., 1961, v.44, №12, p.602.
- [7] Imaoka M. Advances in Glass Technology. Pt.1, New York, 1962, p.149.
- [8] Owen A.E. // Phys. Chem. Glasses, 1961, v.2, №3, p.87.
- [9] Owen A.E. // Phys. Chem. Glasses, 1961, v.2, №5, p.152.
- [10] Owen A.E. // Phys. Chem. Glasses, 1962, v.3, №4, p.134.

- [11] *Wahlers R.L.* Nucleation and crystallisation of glasses in a portion of the $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ system. PhD Thesis. Alfred University. 1967.
- [12] *Green C.H., Wahler R.L.* Kinetics of reactions in ionic systems. Proc. Intern. Symp. 18-23 IV 1967, New York, 1969, p.545.
- [13] *Hubner K.-H.* // Neues Jahrb. Mineral., Abhandl., 1970, v.112, №3, p.150.
- [14] *Schafer V.L., Kuzel H.-J.* // Neues Jahrb. Mineral., Monatsch., 1967, №4-5, p.131.
- [15] *Nagai T. and Ihara M.* // Yogyo-Kyokai-Shi, 1972, v.80, №11, p.432.
- [16] *Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П.* Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник. 1979, т.III, ч.2, Л., Наука, с.486.
- [17] *Monneraye M., Trap H.J.L.* // Compt. rend. VII Congr. Intern. du verre. Bruxelles, 1965, v.1, p.107.
- [18] *Schleifer P.* // Szklo i Ceramika, 1969, v.20, p.246.
- [19] *Gough E., Isard J.O., Topping J.A.* // Phys. Chem. Glasses, 1969, v.10, №3, p.89.
- [20] *Abou-el-Azm, EL-Batal H.A.* // Phys. Chem. Glasses, 1969, v.10, №4, p.159.
- [21] *Zagar L., Luneberg H.* // Glasstech. Ber., 1971, v.44, №9, p.345.
- [22] *Немкович И.К., Невар О.В.* В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты, 1984, №13, с.11.
- [23] *Галоян К.К., Князян Н.Б., Костянян К.А.* // Арм. хим. ж., 1989, т.42, №7, с.563.
- [24] *Абрамян Г.М., Князян Н.Б.* // Арм. хим. ж., 1991, т.44, №5, с.283
- [25] *Тороян В.П., Оганесян Р.М., Костянян К.А.* // Арм.хим.ж., 1982, т.35, №10, с.635.
- [26] *Pevzner B.Z., Klyuev V.P.* // Phys. Chem. Glasses, 2000, v.41, № p.384.
- [27] ASTM 10-173. Powder Diffraction File. Inorganic Materials. JCPDS-ICDD Copyright. USA., 1977.
- [28] *Кондратьева В.В.* Рентгенометрический определитель боратов. Л., Недра, 1969, с.248.
- [29] *Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н.* Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Двойные системы. Л., Наука, 1972, с.514.
- [30] *Mighell A.D., Perloff A., Block S.* // Acta Cryst, 1966, v.20, p.819
- [31] *Bayer G.* // Zeitschrift Fur Kristallographie, 1971, v.133, p.85.
- [32] *Леонюк Н.И., Леонюк Л.И.* Кристаллохимия безводных боратов. М., МГУ, 1983, с.215.