

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 60, №4, 2007 Химический журнал Армении

УДК 666.112.7:535.343

СТЕКЛА И СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ
АЛЮМОБОРАТОВ

Р. М. ОГАНЕСЯН, Н. Б. КНЯЗЯН и К. А. КОСТЯНЯН

Институт общей и неорганической химии им. Манвеляна
НАН Республики Армении, Ереван

Исследованы стеклообразующие алюмоборатные системы в качестве основы для синтеза стекол и стеклокристаллических материалов, сочетающих низкие температуры синтеза (1400-1500° С) с низкими значениями температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) $(0-48) \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$, диэлектрической проницаемости $\epsilon=4-6$ и диэлектрических потерь $\text{tg}\delta= (7 - 11) \cdot 10^{-4}$.

Представлены результаты исследования процессов, протекающих при синтезе кристаллических боратов и алюмоборатов щелочно-земельных элементов, через стадию образования метаборатов с последующим их взаимодействием с Al_2O_3 . Определены температуры и характер плавления, а также рентгенометрические характеристики синтезированных кристаллических соединений. Исследованы закономерности изменения кривых дилатации стекол и закристаллизованных стекол, влияние небольших добавок фторидов на характер и природу кристаллических фаз. Выявлена анизотропия термического расширения закристаллизованных стекол, связанная с образованием сильных и направленных химических связей в кристаллической решетке алюмоборатов.

Рис. 4, библ. ссылок 40.

Стеклообразные твердые вещества на основе типичного стеклообразующего оксида B_2O_3 получают в основном охлаждением высокотемпературных расплавов. Расплавы неорганических стекол характеризуются непрерывно изменяющейся структурой, зависящей от внешних факторов (давление, температура). Для твердых же стекол характерна относительная стабильность и неизменность структуры при изменении внешних условий [1].

Существующие технические возможности позволяют получать в стеклообразном состоянии расплавы смесей кристаллических соединений независимо от их температуры

плавления и катионно-анионной составляющей [2-4]. При переходе в стеклообразное состояние стекла сохраняют структурные особенности исходных кристаллических соединений, т.е. в обоих состояниях существует непрерывный трехмерный каркас и координационный принцип расположения ионов относительно друг друга. Отличительная особенность стеклообразного состояния состоит в том, что в их структуре имеется ближний порядок, но отсутствует дальний порядок в расположении координационных групп атомов [5,6].

Свойства исходных компонентов стекол – стеклообразующих оксидов или кристаллических соединений, являются определяющими при проектировании и синтезе стекол и стеклокристаллических материалов [7]. К числу таких кристаллических соединений относятся щелочно-земельные бораты и алюмобораты, на основе которых синтезировано большое количество стекол и стеклокристаллических материалов, имеющих практическое значение [8-11]. Поскольку в боратный и алюмоборатный стеклообразующие расплавы можно вводить практически все оксиды, а в ряде случаев фториды и даже халкогениды, то в дальнейшем будут создаваться новые стеклообразные вещества с комплексом физико-химических свойств.

Для расширения базы новых технических стекол и стеклокристаллических материалов чрезвычайно актуально исследование диаграмм состояния алюмоборатных систем с двухвалентными катионами, кристаллических соединений, образующихся в этих системах, температурных областей их устойчивости, температур фазовых переходов и их физико-химических свойств. В литературе практически отсутствуют сведения о физико-химических свойствах кристаллических и стеклообразных щелочно-земельных алюмоборатов и алюмоборатов двухвалентных металлов побочных подгрупп периодической системы.

В настоящей работе исследованы диаграммы плавкости систем $MeO-Al_2O_3-B_2O_3$ ($Me - Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb$), процессы синтеза тройных кристаллических алюмоборатов эквимолекулярных составов, стекла и стеклокристаллические материалы на их основе.

Для синтеза кристаллических соединений и варки стекол использовалась ортоборная кислота, гидроксид или оксид алюминия, карбонаты металлов и синтезированные метабораты реактивных марок «х. ч.» или «ос. ч.». Синтез стекол осуществлялся в платиновых тиглях в электрической печи.

Одной из особенностей боратов и боратных стекол в процессе синтеза является высокая летучесть оксида бора, что препятствует получению боратных стекол постоянного состава. В связи с этим при составлении шихт, содержащих борную кислоту, вводилась поправка на летучесть. Потери при варке и синтезе легколетучих компонентов (B_2O_3, MeF_2) были откорректированы химическим анализом. Совпадение расчетных и фактических величин содержания B_2O_3 не превышало 0,2 масс. %. Дериватографические исследования проводились на дериватографе "Q-1500", измерения ТКЛР и температур

стеклования (t_g) – на вертикальном кварцевом dilatометре "ДКВ-4", рентгенографические исследования – на дифрактометре "ДРОН-4" (Cu-K-излучение, Ni фильтр).

Синтез кристаллических боратов и алюмоборатов. При термообработке исходных шихт наблюдается двухступенчатое разложение H_3BO_3 (95-150, 150-200°C) с образованием B_2O_3 и дальнейшим его плавлением при 450-550°C. Разложение CaCO_3 происходит в температурном интервале 600-970, SrCO_3 –960-1300, BaCO_3 – 1000-1500°C (температурный предел деформатографа).

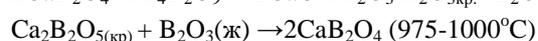
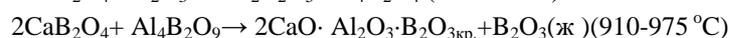
Взаимодействие в бинарных системах MeCO_3 – $2\text{H}_3\text{BO}_3$. Образование боратов протекает при относительно невысоких температурах с поэтапным образованием сначала многоборных боратов ($\text{BaB}_8\text{O}_{13}$, BaB_4O_7 , $\text{SrB}_6\text{O}_{10}$, SrB_4O_7 , CaB_4O_7), далее происходит образование малоборных соединений ($\text{Ba}_3\text{B}_2\text{O}_6$, $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$) с последующим взаимодействием вышеперечисленных боратов с образованием метаборатов BaB_2O_4 (с температурой плавления 1095-1135°C), SrB_2O_4 (1150-1210°C) и CaB_2O_4 (1170-1200°C). Выход боратов по вышеприведенной схеме превращений составил 98,8-99,2%. При длительной изотермической термообработке (24 ч при 850-900°C) бинарных смесей карбонатов и борной кислоты рентгенографически зафиксированы только метабораты.

Взаимодействие в тройных системах. Исследование процессов, происходящих в тройных системах, показало, что до 830-850°C протекают процессы, характерные для взаимодействия в бинарных смесях с образованием метаборатов. Учитывая это обстоятельство, в дальнейшем при синтезе тройных алюмоборатов нами исследовалось взаимодействие предварительно синтезированных метаборатов с Al_2O_3 .

В псевдобинарной системе BaB_2O_4 - Al_2O_3 до 750°C взаимодействие отсутствует, в интервале 750-960°C образуется $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ с дальнейшим плавлением (выше 960°C расплав практически гомогенный).

В системе SrB_2O_4 - Al_2O_3 до 830°C взаимодействие отсутствует, в интервале 830-895°C образуется $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (эндотермия); эндотермический эффект при температурах 895-985°C относится к плавлению эвтектической смеси SrB_2O_4 и $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, глубокая эндотермия в интервале температур 985-1030°C соответствует инконгруэнтному плавлению $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ с образованием расплава и α - Al_2O_3 ; выше 1030°C происходит растворение непрореагировавших компонентов и гомогенизация расплава.

В системе CaB_2O_4 - Al_2O_3 до 850°C взаимодействие отсутствует: в интервале температур 850-1000°C замедленный ход кривых нагревания вызван реакциями образования боратов и алюмоборатов:



Одновременно происходит плавление эвтектики между CaB_2O_4 и $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$. При 1035-1095°C имеет место инконгруэнтное плавление $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ с образованием

расплава и $Al_{18}B_4O_{33}$, а выше $1095^{\circ}C$ – растворение в расплаве непрореагировавших компонентов и промежуточных продуктов реакции с дальнейшей гомогенизацией расплава.

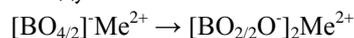
Таким образом, процессы образования тройных боратов включают два основных этапа: а) образование метаборатов (MeB_2O_4) при взаимодействии компонентов исходной шихты; б) образование тройных алюмоборатов ($MeO \cdot Al_2O_3 \cdot B_2O_3$) при взаимодействии метаборатов с оксидом алюминия.

Синтез стекол и стеклокристаллических материалов на их основе. Важнейшими факторами, обуславливающими стеклообразование, кристаллизацию или расслоение расплавов, являются происходящие в них процессы комплексообразования. Наиболее важное значение для алюмоборатных стекол, содержащих ионы двухвалентных металлов, имеют следующие реакции [12, 13].

Реакция основного стеклообразователя и модификатора:

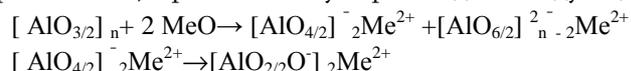


Так как ион бора находится в двух четко выраженных координационных состояниях, специфично также равновесие между B^{III} и B^{IV} состояниями иона бора:



Начиная с определенной концентрации модификатора (в зависимости от ионного радиуса, силы поля катиона), данное равновесие смещается вправо, т.е. часть кислорода, вводимого с ионом модификатора, превращается в немостиковый.

При содержании «промежуточного» оксида Al_2O_3 (его считают также «условным» стеклообразователем) в расплаве могут происходить следующие реакции:



Своеобразное полимеризующее действие модификатора объясняется образованием $[BO_4]^-$ и $[AlO_4]^-$ -тетраэдров за счет sp^3 -гибридизации атомов и расположением катионов металлов вблизи этих тетраэдров, компенсирующих их отрицательный заряд [14-18]. Однозначно выявлено, что в четырехкоординированном состоянии алюминий выступает в роли стеклообразователя, а в шестикоординированном является модификатором. Учитывая то обстоятельство, что чем ближе отношение радиусов ионов (B^{3+} , Al^{3+}) и O^{2-} к величинам, характерным для соответствующих конфигураций групп, рассматриваемых в кристаллохимии (для тетраэдрических групп 0,225-0,414), тем вероятнее и предпочтительнее образование в структуре боратного стекла алюминий-кислородных тетраэдров [19]. Таким образом, можно предположить, что в присутствии катиона модификатора ионы алюминия входят в каркас стекла преимущественно в виде групп $[AlO_4]^-$, и увеличение концентрации Al_2O_3 в стекле должно сопровождаться координационными переходами $[BO_4]^- \rightarrow [BO_3]$. Следовательно, отсутствие или прекращение стеклообразования при охлаждении алюмоборатного расплава следует

рассматривать как проявление несовместимости VO_3^- , AlO_4^- , AlO_6^- -групп при низкой концентрации VO_4 -тетраэдров.

Из вышесказанного следует также, что в концентрационном треугольнике граница области стеклообразования в тройных системах $\text{MeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ при максимальных значениях может достигать линии эквимолекулярного соотношения оксидов Al_2O_3 и MeO . Сказанное неоднократно было подтверждено нами экспериментально (при умеренных скоростях охлаждения расплава) и согласуется в определенной мере с имеющимися литературными данными[20-24].

Исходные метабораты щелочно-земельных металлов не стеклуются на воздухе при обычных скоростях охлаждения расплава (до $10 \text{ K} \cdot \text{с}^{-1}$), а при закаливании в воду расплава содержание кристаллических фаз доходит до 80-95,5%. Введение 5-10 мол.% Al_2O_3 в исходный метаборат резко снижает температуру ликвидуса системы, а с увеличением числа компонентов в системе снижается кристаллизационная способность расплава. Стеклообразование прекращается при содержании 52,0-60 мол.% Al_2O_3 из-за нерастворимости оксида алюминия в трехкомпонентном расплаве при 1500-1600°C (в непроварившихся спеках оксид алюминия обнаружен в виде $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$). Для исследованных систем установлена следующая закономерность: гомогенные стекла получают начиная с определенного соотношения $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{B}_2\text{O}_3):\text{MeO}$. При этом область стеклообразования и стабильность стекол возрастают с увеличением ионного радиуса вводимого катиона модификатора в ряду $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$.

Ход температур ликвидуса (рис. 1, а) в исследованных системах относится к простому эвтектическому типу и при содержании 25-35 мол.% Al_2O_3 образуются эвтектические составы с температурами плавления 850, 890, 990 и 1130°C для систем, содержащих соответственно Ba, Sr, Ca, Mg.

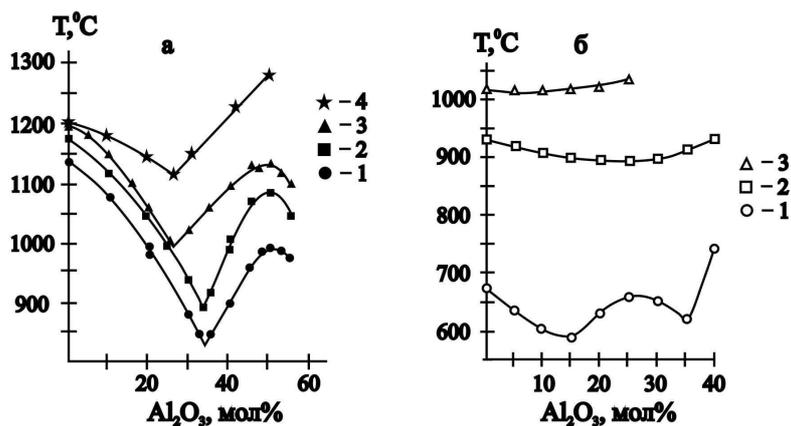


Рис. 1. Диаграмма плавкости в системах : а) $\text{MeB}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (1-Ba, 2-Sr, 3-Ca, 4-Mg), б) $\text{MeB}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (1-Pb, 2-Cd, 3-Zn)

При содержании 50 мол.% Al_2O_3 на кривых ликвидуса образуются максимумы, указывающие на образование конгруэнтно плавящихся химических соединений состава $\text{MeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$. При нагревании стекол составов $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ на кривых ДТА наблюдаются экзоэффекты расстекловывания, за которыми следуют эндотермические пики плавления образовавшихся кристаллов алюмоборатов при 995, 1070 и 1135°C, свидетельствующие о кристаллизации и плавлении одной кристаллической фазы. Вторые экзоэффекты на кривых ДТА в интервале 1140-1255°C связаны с растворением выделяющихся $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ и $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ при инконгруэнтном плавлении тройных алюмоборатов. Отсутствие «скрытого максимума» на кривых ликвидуса либо связано с неизменностью состава твердой фазы, находящейся в равновесии с расплавом, либо с медленным протеканием перитектической реакции [25]. Магнийсодержащие алюмоборатные стекла по типу и структуре продуктов их кристаллизации отличаются от стекол, содержащих другие щелочно-земельные катионы. Изоморфное встраивание алюминия в борокислородную сетку в виде комплексов $[\text{AlO}_{4/2}]_2\text{Mg}^{2+}$, по-видимому, возможно лишь в ограниченных пределах в связи с трудностью реализации тетраэдрической координации алюминия в присутствии ионов магния, обладающих большой силой поля [16]. В системе $\text{MgB}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ область стеклообразования ограничена с одной стороны полями кристаллизации боратов $\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, а с другой – полями $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ и $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ [26]. На кривой ДТА стекла состава $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ выявляются два экзоэффекта кристаллизации, а окончательное плавление системы происходит при 1290°C. Соединение $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ плавится инконгруэнтно и существует в двух модификациях. Кристаллы $\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ строятся на основе полиионов из VO_3^- и VO_4^- групп, а структура обеих модификаций $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$

характеризуется наличием изолированных полиионов $[B_2O_5]^{4-}$, состоящих из двух борокислородных треугольников [27].

Из оксидов двухвалентных металлов побочных групп для синтеза алюмоборатных стекол наиболее часто применяют ZnO, CdO, PbO. Поведение этих оксидов в целом идентично поведению щелочно-земельных оксидов, однако в ряде случаев наблюдаются существенные отличия. Стекла, содержащие катионы с внешней оболочкой из $18(Zn^{2+}, Cd^{2+})$ и $18+2(Pb^{2+})$ электронов, имеют более низкую температуру размягчения, чем стекла, содержащие катионы того же радиуса, но имеющие тип благородного газа с внешней электронной оболочкой из 8 электронов (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) [28]. Ионы Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} характеризуются сильно выраженной поляризуемостью, и их связь с кислородом имеет ковалентный, направленный характер, благодаря чему метабораты этих металлов, в отличие от щелочно-земельных, можно получать в стеклообразном состоянии [29]. Области образования стекол псевдобинарных систем $MeB_2O_4-Al_2O_3$ ($Me - Zn, Cd, Pb$) лежат в интервале составов, содержащих 0-25 мол.% Al_2O_3 (для системы $ZnB_2O_4-Al_2O_3$), 0-40 и 0-45 мол.% Al_2O_3 (для систем $CdB_2O_4-Al_2O_3$ и $PbB_2O_4-Al_2O_3$, соответственно). Стеклообразование, как и в вышеперечисленных системах, прекращается из-за нерастворимости Al_2O_3 в боралюминатном расплаве при 1000-1400°C (при повышении температуры резко увеличивается летучесть расплава). На рис.1,б представлены диаграммы плавкости (изменение температуры ликвидуса) систем в области образования стекол [29].

ДТА стекол составов ZnB_2O_4 , CdB_2O_4 , и PbB_2O_4 показывает наличие двух ярко выраженных экзотермических пиков, соответствующих низко- и высокотемпературным боратам. Основными кристаллическими фазами являются: в цинк-боратной системе – $4ZnO \cdot 3B_2O_3$ и $\alpha-5 ZnO \cdot B_2O_3$, в кадмиево-боратной – $2CdO \cdot 3B_2O_3$ и $3CdO \cdot 2B_2O_3$, в свинцово-боратной – $\beta-PbO \cdot B_2O_3$ и $\alpha-PbO \cdot B_2O_3$. При введении Al_2O_3 в исходный метаборат происходит постепенное уменьшение до полного исчезновения (при содержании оксида алюминия более 20 мол.%) пика, соответствующего низкотемпературному борату, и все сильнее проявляются пики экзоэффектов кристаллизации с максимумами при температурах 930, 894 и 785°C для систем с ZnO, CdO и PbO, соответственно. Как видно из диаграмм плавкости, введение Al_2O_3 сопровождается снижением температуры ликвидуса, кривая которой проходит через минимум при содержании 10 и 25 мол.% Al_2O_3 для систем с ZnO и CdO, соответственно. Ход температур ликвидуса в этих системах относится к простому эвтектическому типу (в области образования стекол). Для систем $PbB_2O_4-Al_2O_3$ с появлением дополнительного максимума на кривой T_l образуются не одна, а две эвтектики при содержании Al_2O_3 15 и 25 мол.%. Часто метаборату цинка, плавящемуся инконгруэнтно при 985-1000°C (по разным данным), приписывают формулу $Zn_4O \cdot (BO_2)_6$. Инконгруэнтное плавление $5ZnO \cdot 2B_2O_3$, претерпевающего модификационное превращение ($\alpha \leftrightarrow \beta$) при 964°C, происходит при 1045°C с образованием ZnO и расплава,

богатого B_2O_3 [30]. Структура обоих боратов строится полиионами из BO_4 -тетраэдров. Алюмообратная система с ZnO представляет интерес в качестве основы для синтеза сравнительно легкоплавких стекол с низким ТКЛР, используемых в спаях конструкционных материалов [31]. При содержании Al_2O_3 10 мол.% кривая ликвидуса проходит через минимум, а стеклообразование прекращается ввиду возрастания кристаллизационной способности расплава. Соединение состава $CdO \cdot B_2O_3$ в кадмиевоалюмообратной системе не обнаружено [26,32]. Соединения $3CdO \cdot 2B_2O_3$ и $2CdO \cdot 3B_2O_3$ плавятся конгруэнтно при 1005 и 980°C, соответственно, а мотив их структуры строится из BO_3 -групп [26,32]. В данном случае также просматривается описанная выше качественная корреляция между ионным радиусом модификатора (или прочностью химической связи между кислородом и катионом модификатора) и протяженностью области стеклообразования.

Существенное различие областей стеклообразования систем с разными модифицирующими катионами предопределяет также возможность образования координационных полиэдров модифицирующих катионов с возможно наименьшим координационным числом, способных встраиваться в трехмерный каркас стекла, образуя часть сетчатой структуры. При высоком содержании модифицирующих катионов и увеличении количества немостикового кислорода увеличивается также склонность модификатора к координации немостикового кислорода. Данное явление приводит к возникновению в стеклообразующем расплаве областей, богатых полиэдрами модифицирующих катионов.

Структурные группы иона модификатора с низким координационным числом отличаются более мягкими связями и в зависимости от прочности электростатических связей, по-видимому, могут обеспечивать дополнительную полимеризацию стеклообразующего расплава. Благодаря отсутствию дальнего порядка в пространственной структуре стекла структурные элементы модификатора могут в весьма широких пределах внедряться в каркас стекла, обеспечивая при этом сохранение электростатического правила валентностей.

Исходя из вышесказанного следует, что в алюмообратных стеклах катионам модификатора свойственны не только компенсация электрического заряда при координационных переходах бора и алюминия, но и более активное участие в образовании структуры стекла [33].

Стеклокристаллические материалы на основе алюмообратных стекол. Материалы с низким температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР) устойчивы к резким перепадам температуры, и поэтому их используют в качестве термостойких покрытий на металлах, при производстве термостойких труб, в астрооптике в качестве теплозащитной оболочки носовой части ракет и т.д. [7].

Стеклокристаллические материалы, получаемые направленной кристаллизацией стекла определенного химического состава, являются поликристаллическими микрогетерогенными материалами, в составе которых концентрация кристаллической фазы может меняться в широких пределах (от 30% и более).

При переходе от гомогенного стекла к многофазному стеклокристаллическому материалу резко меняются его свойства, особенно ТКЛР, температура размягчения, светопоглощение, электрические и механические характеристики и т.д.

Исследования диаграмм плавкости и состояния алюмооборатных систем, фазовых превращений при кристаллизации стекол, а также теплофизических свойств тройных алюмооборатов двухвалентных металлов, закономерностей изменения ТКЛР, продуктов кристаллизации стекол в зависимости от их состава и температурно-временных параметров обработки показали их перспективность для получения ситаллов с низким и минусовым значениями ТКЛР с высокой температурой деформации [34. 35].

Барийсодержащие стекла имеют наиболее высокие значения ТКЛР и низкие дилатометрические температуры стеклования (T_g) (рис.2). Увеличение содержания Al_2O_3 в стеклах приводит к монотонному снижению их ТКЛР и повышению T_g стекол.

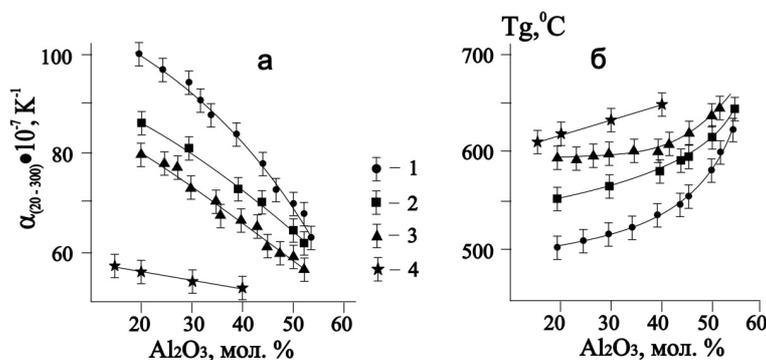


Рис. 2. Изменение ТКЛР(а) и T_g (б) стекол систем $MeB_2O_4-Al_2O_3$ (1 – Ba, 2 – Sr, 3 – Ca, 4 – Mg)

Подобный характер изменения свойств позволяет утверждать, что при высоком соотношении $MeO:(Al_2O_3 + B_2O_3)$ (более 0,5) ионы Al^{3+} встраиваются в сетку стекла в виде $[AlO_4/2]_2^-Me^{2+}$ -групп, повышая степень ее связности и прочности, что и приводит к повышению T_g и снижению ТКЛР стекол. Причем, чем больше содержание алюминатных группировок с компенсирующими ионами, тем меньше влияние ионного радиуса катиона на значения ТКЛР и T_g . Одновременно симбатность изменения хода кривых ТКЛР и T_g в зависимости от состава указывает на то, что координационное состояние Al^{3+} во всех исследованных стеклах одинаково.

Изучение ТКЛР одностадийно закристаллизованных прессованных порошков стекол в течение 6 ч при максимумах экзоэффектов на кривых ДТА показало, что по мере увеличения содержания Al_2O_3 в стекле ТКЛР закристаллизованных стекол уменьшается практически линейно и ход их изменений одинаков (рис. 3,а).

Термическое расширение стеклокристаллических материалов, являющихся гетерогенными материалами, складывается из термического расширения составляющих фаз. Из приведенных кривых видно, что чем ближе состав стекла к составу тройного кристаллического бората состава $MeAl_2B_2O_7$ (где $Me - Ca, Sr, Ba$), тем ниже значения ТКЛР. Более низкие значения термического расширения стронциевых ситаллов, чем кальциевых, связаны с меньшей величиной ТКЛР $SrAl_2B_2O_7$ ($\alpha_{20-300}=5,5 \cdot 10^{-7} K^{-1}$) относительно $\beta-CaAl_2B_2O_7$ ($\alpha_{20-300}=16,7 \cdot 10^{-7} K^{-1}$). Необычный ход изменения кривых дилатации барийсодержащих закристаллизованных стекол связан с изменением фазового состава ситалла. При содержании в стекле менее 40 мол. % Al_2O_3 выделяются кристаллы $3BaO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ и $5BaO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 6B_2O_3$, суммарный ТКЛР которых выше ТКЛР $BaAl_2B_2O_7$ ($\alpha_{20-30}=14,3 \cdot 10^{-2} K^{-1}$), выделяющегося при кристаллизации стекол, содержащих более 40 мол. % Al_2O_3 .

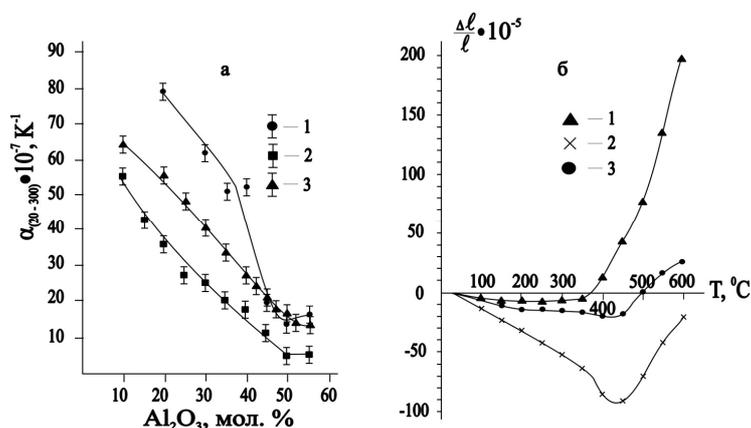


Рис. 3. Изменение ТКЛР (а) (в интервале 20-300°C) закристаллизованных прессованных порошков стекол систем: 1 – $BaB_2O_4-Al_2O_3$; 2 – $SrB_2O_4-Al_2O_3$; 3 – $CaB_2O_4-Al_2O_3$. Относительное удлинение закристаллизованных монокристаллических образцов стекол системы $BaB_2O_4-Al_2O_3$: (б). 1 – 45 мол.% 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.

Для закристаллизованных монокристаллических стекол составов $SrO \cdot Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ и $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ величины ТКЛР совпадают с таковыми для прессованных и закристаллизованных порошков стекол. Изменение характера кривых дилатации при 250 и 100°C для составов $SrO \cdot Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ и $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot B_2O_3$, соответственно, объясняется анизотропией термического расширения вдоль кристаллографических осей и аномальным

сжатием по одной из них. При этом не исключается возможность одновременного вращения VO_3 – треугольников в структуре кристалла при нагревании [36]. Наиболее сильно выраженное анизотропное расширение наблюдается у бариевых ситаллов: при низких температурах (до 400°C) происходит уменьшение относительного удлинения, а далее (выше 450°C) оно становится положительным (рис. 3,б). Величина ТКЛР ситалла состава $\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ в интервале $20\text{-}300^\circ\text{C}$ равна $(-13\cdot 10^{-7}\text{K}^{-1})$, что на 20 единиц меньше, чем у закристаллизованного прессованного образца порошка стекла того же состава.

Близость величин ТКЛР закристаллизованных стекол стехиометрических составов, по-видимому, обусловлена изоструктурностью кристаллических алюмоборатов щелочно-земельных элементов с общей формулой $\text{MeAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$. Как и в кальциевом алюмоборате, в них определяющими являются цепочки из тригональных боратных и тетрагональных алюминатных группировок, в которых AlO_4 -тетраэдры соединены между собой вершинами и каждый – с изолированным VO_3 -треугольником. Алюмоборатные цепочки образуют колонны, соединяемые между собой атомами щелочно-земельных элементов. Таким образом, значительная асимметрия строения кристаллической решетки $\text{MeAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (где Me – Ca, Sr, Ba) обуславливает низкие значения термического расширения синтезированных ситаллов в широком интервале температур.

Для проведения расстекловывания в контролируемых условиях с получением материала мелкокристаллической структуры необходимо создать большую концентрацию кристаллических зародышей ($\sim 10^{12}\text{-}10^{15}$ в 1 см^3), равномерно распределенных в объеме стекла [37]. Частичная замена в оксидных стеклах кислорода на фтор, отличающегося низкой поляризуемостью, позволяет снизить вязкость расплавов, синтезировать легкоплавкие стекла с особым ходом изменения свойств. При изучении спектров ЯМР ^{11}B и ^{19}F в стеклах систем $\text{MeO}\text{-MeF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ обнаружено присутствие двух ионов фтора в структурно-неэквивалентных позициях, различающихся химическими сдвигами. При синтезе стекол происходит обмен анионами между оксидами и фторидами, в результате которого фтор встраивается в первую координационную сферу бора и алюминия, образуя комплексные анионы $[\text{BO}_{3/2}\text{F}]^{-2}\text{Me}^{2+}$, $[\text{AlO}_{3/2}\text{F}]^{-2}\text{Me}^{2+}$, а большая часть ионов фтора локализуется вблизи катиона модификатора. Появление оксифторидных групп бора и алюминия снижает трансляционную подвижность ионов фтора в этой позиции, а в позиции $\text{Me}(\text{F})_n$ они более подвижны и способствуют процессу фазового разделения (стабильной и метастабильной ликвации) и формированию кристаллических частиц в расплаве [38,39]. Образование в микроструктуре стекла границ раздела фаз облегчает возникновение зародышей и способствует более интенсивному протеканию процесса направленной кристаллизации стекла при его термической обработке.

Исследованные стекла алюмоборатных систем $\text{MeB}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеют низкую устойчивость к кристаллизации, причем при определенной концентрации Al_2O_3 наблюдается качественное изменение структуры продуктов кристаллизации – от

грубодисперсной к объемной и тонкодисперсной, характерной для ситаллов. Для управления процессами кристаллизации и получения тонкозернистой объемной кристаллизации в исходные стекла были введены LiF, MgF₂ и CaF₂. Как показали данные ДТА порошков стекол, увеличение количества фторидов до 10 мол. % практически не влияет на форму термограмм, при этом лишь незначительно усиливаются интенсивности пиков экзоэффектов, несмотря на расширение низкотемпературной области кристаллизации стекол. Следовательно, фторидные добавки до определенной концентрации (10-12 мол. %) не оказывают существенного влияния на природу кристаллических фаз, хотя существенно изменяют характер кристаллизации.

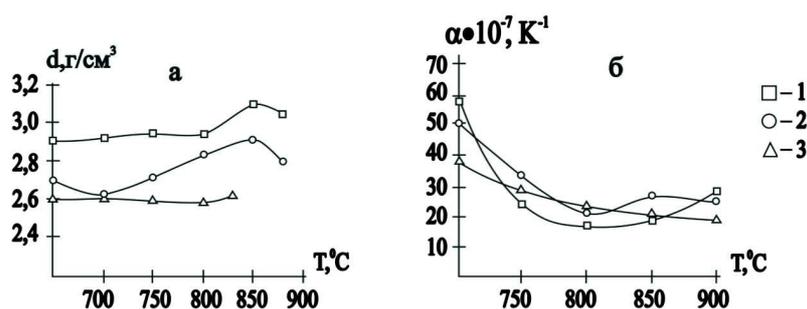


Рис. 4. Изменение плотности (а) и ТКЛР (б) стеклокристаллических материалов в зависимости от температуры термообработки (состав стекла 50MeB₂O₃·40Al₂O₃·10MgF₂): 1 – Sr ; 2 – Ca; 3 – Mg.

При тепловой обработке в области температур 600-900°C плотность закристаллизованных стекол в основном увеличивается (рис.4,а). Ход кривых изменения плотности в системе с катионом Ca²⁺ отличается от таковых для систем с Mg²⁺ и Sr²⁺, что связано с образованием низкотемпературной формы кальциевого алюмобората, отличающегося низкой плотностью (2,44 г·см⁻³). При высоких температурах термообработки (более 800°C) возрастание значений плотности материалов более существенно и достигает максимума при 850°C. Длительная термообработка (8 ч) при 850°C приводит к уменьшению плотности закристаллизованных стекол (системы с Mg и Sr), что связано как с укрупнением размеров образующихся кристаллов, так и с частичным увеличением количества стеклофазы в материале.

Известно, что при синтезе ситаллов с низким значением ТКЛР необходимо не только выделять кристаллы с низкими значениями ТКЛР, но и подбирать исходный состав стекла с таким расчетом, чтобы остаточная стеклофаза также имела сравнительно низкое значение ТКЛР. В этом случае наблюдаются наибольший эффект понижения ТКЛР и низкие значения остаточных напряжений, возникающих вследствие разницы ТКЛР

существующих кристаллических и стекловидных фаз в ситалле [40]. Резкое снижение ТКЛР (рис.4,б) фторсодержащих стекол при термообработке (750-900°C) обусловлено совместным выделением кристаллических фаз бората и алюмобората щелочно-земельного металла. Как показали данные РФА ситаллов, выделение в кристаллическую фазу только отдельных алюмоборатов Sr, Ca, Mg не наблюдается. В качестве первичной фазы на начальном этапе процесса кристаллизации выделяется соответствующий борат, а далее – тройной алюмоборат. Отсутствие теплофизических констант значительной части боратов и алюмоборатов затрудняет нахождение корреляции между парциальными вкладами кристаллов и остаточной стеклофазы в значении ТКЛР стеклокристаллического материала. Однако, рассмотрев ход кривых зависимости ТКЛР от времени термообработки и фазовые превращения, протекающие при кристаллизации стекла, можно констатировать, что с уходом В₂О₃ в кристаллическую фазу остаточная стеклофаза обедняется боратным компонентом, а одновременное увеличение содержания в стеклофазе Al₂O₃ приводит к общему снижению значений ТКЛР ситаллов.

Управляя процессами кристаллизации щелочно-земельных алюмоборатных стекол (стехиометрического и нестехиометрического составов) на стадии образования определенных кристаллических фаз и температурно-временными параметрами термообработки, были получены стеклокристаллические материалы с ТКЛР $(0-48) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ и стеклоцементы с ТКЛР $(20-40) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Обе группы материалов имеют наиболее низкие диэлектрические характеристики ($\epsilon=4-6$, и $\text{tg}\delta=7-11 \cdot 10^{-4}$) и низкую температуру варки (1400-1500°) из всех известных нам ситаллов с низким и отрицательным значениями ТКЛР.

ԱՊԱԿԻՆԵՐ ԵՎ ԱՊԱԿԵԲՅՈՒՐԵՂԱՅԻՆ ՆՅՈՒԹԵՐ ԵՐԿՎԱԼԵՆՏ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ԱԼՅՈՒՄԱԲՈՐԱՏՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

Ռ. Մ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Ն. Բ. ԿՆՅԱԶՅԱՆ և Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են ապակեգոյացնող այլումաբորատային համակարգերը որպես հիմք ցածր սինթեզի ջերմաստիճանով (1400-1500°C), գծային ընդարձակման ջերմային գործակցի $((0-48) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1})$, դիէլեկտրիկ թափանցելիության ($\epsilon=4-6$) և դիէլեկտրիկ կորուստների ($\text{tg}\delta=(7-11) \cdot 10^{-4}$) ցածր արժեքներով ապակիների և ապակեբյուրեղային նյութերի ստացման համար:

Հետազոտվել են հողակալիական մետաղների բյուրեղական բորատների և այլումաբորատների սինթեզի պրոցեսները, որոնք ընթանում են միջանկյալ փուլում մետաղների մետաբորատների առաջացմամբ և նրանց հետագա փոխազդմամբ այլումինի օքսիդի հետ:

Ուսումնասիրվել է $\text{MeB}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (Me – Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb) կեղծ բինար համակարգերում լիկվիդուսի ջերմաստիճանի փոփոխությունը բաղադրությունից: Պարզվել է, որ Al_2O_3 -ի ներմուծումը իջեցնում է համակարգի լիկվիդուսի ջերմաստիճանը՝ էվտեկտիկ բաղադրությունների (25-35 մոլ.% Al_2O_3) և $\text{MeAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ կազմով (Me-Mg, Ca, Sr, Ba) եռակի այլումաբորատների առաջացմամբ:

Որոշվել է սինթեզված բյուրեղական միացությունների հալման ջերմաստիճանները և հալման բնույթը, բյուրեղների ռենտգենաչափական բնութագրերը:

Ուսումնասիրվել են ապակիների և ապակեբյուրեղային նյութերի դիլատացիոն կորերը, ֆտորիդների (Li, Mg, Ca) ազդեցությունը բյուրեղական ֆազերի և բյուրեղացման ընթացքի վրա, Al^{3+} և B^{3+} իոնների կոորդինացիոն վիճակը ապակիներում և նրանց բյուրեղացման արդյունքներում:

Բացահայտվել է բյուրեղացված ապակիների ջերմային ընդարձակման անիզոտրոպիան, ցածր և բացասական ջերմային ընդարձակման երևույթը, որը մեկնաբանված է բյուրեղական այլումաբորատների կառույցում ուժեղ և ուղղորդված կապերի առաջացմամբ:

GLASSES AND GLASS-CERAMICS MATERIALS BASED ON BIVALENT METALS. ALUMINUM BORATES

R. M. HOVHANNISYAN, N. B. KNYAZYAN and K. A. KOSTANYAN

The glass-forming aluminum borate systems as a basis for glasses and glass-ceramic materials synthesis combining the low temperatures of synthesis (1400-1500°C) with low magnitude of temperature coefficient of linear expansion ($(0-48) \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$), dielectric permeability ($\epsilon=4-6$) and dielectric losses ($\text{tg } \delta=(7-11) \cdot 10^{-4}$) have been investigated.

The processes of synthesis of crystalline borates and aluminum borates of alkaline-earth metals, which occur via formation of metal borates with their further interaction with Al_2O_3 have been presented.

The temperature changing of liquidus depending on composition of $\text{MeB}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (Me – Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb) pseudo-binary systems has been investigated. It has been ascertained that insertion of Al_2O_3 results in decrease the liquidus temperature of system via forming of eutectics (25-35 mol. % Al_2O_3) and ternary $\text{MeAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (Me – Mg, Ca, Sr, Ba) aluminum borates.

The temperature and nature of melting, rentgenometric characteristics of synthesized crystalline compounds have been determined.

The alteration of dilatation curves of glasses and glass-ceramic materials, the effect of Li, Mg and Ca fluorides on the crystalline phases and crystallization process, on the coordination state of Al^{3+} and B^{3+} ions in the structure of glasses and crystals have been studied.

It has been revealed the thermal expansion's anisotropy of crystallized glasses having low or negative temperature coefficient of thermal expansion conditioned by strong and directed chemical bonds formation.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Tatmann G.A.* Der Glaszustand, Verl. L. Voss. Leipzig, 1933, s. 245.
- [2] *Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К.* Аморфные металлы. М., 1987, с. 328.
- [3] *Hoffmann H.-I.* Proc. XIX Int. Congr. Glass. Edunburgh., 2001, v. 2, p. 80.
- [4] *Мазурин О.В.* Стеклование. Л., Наука, 1986, с.158.
- [5] *Минаев В.С.* //Физико-химия стекла, 1996, т. 22, №3, с. 314.
- [6] *Дембовский С.А., Чечеткина Е.А.* Стеклообразование. М., Наука, 1990, с. 279.
- [7] *Тыкачинский И.Д.* Проектирование и синтез стекол и ситаллов с заданными свойствами. М., 1977, с. 144.
- [8] *Hovhannisyan R.M.* Glass Technology, 2003, v.44, №3, p.96.
- [9] *Костянян К.А., Князян Н.Б. Мурадян С.Г., Гаспарян Л.А.* // Хим. ж. Армении, 2004, т. 54, №1-2, с. 61.
- [10] *Hovhannisyan R. M.* Proceedings of the XXI ICG in Kyoto, Sep. 27th – Octtst, 2004, PDF file No 0- 07-056.
- [11] *Кпуазуан Н.В.* Proceedings of the XXI ICG in Kyoto, Sep. 27th – Octtst, 2004, p.190.
- [12] *Шульц М.М., Мазурин О.В.* Современное представление о строении стекол и их свойства. Л., Наука, 1988, с. 198.
- [13] *Шульц М.М.* Стеклообразное состояние. Л., Наука, 1983, с. 10.
- [14] *Тарасов В.В.* Проблемы физики стекла. М., Стройиздат, 1979, с. 256.
- [15] *Silver A.H., Bray P.J.* // J. Chem. Phys., 1958, v. 29, №5, p. 984.
- [16] *Аппен А.А.* Химия стекла. Л., 1974, с. 351.
- [17] *Глусот D.L.* Borate glass structure Wachington. 1976, p.149.
- [18] *Колесова В.А.* //Физико-химия стекла, 1986, т.12, №1, с.4.
- [19] *Нараи-Сабо И.* Неорганическая кристаллохимия. Будапешт, Изд. АНВ, 1969, с.504.
- [20] *Тороян В.П., Оганесян Р.М., Костянян К.А.* // Арм. хим. ж., 1982, т.35, №10, с.635.
- [21] *Галоян К.К., Князян Н.Б., Костянян К.А.* // Арм.хим.ж., 1989, т.42, №9, с. 563.
- [22] *Кумкумаджян Е.В., Князян Н.Б.* // Хим. ж. Армении, 1997, т.50, №1-2, с.58.
- [23] *Абрамян Г.М., Князян Н.Б.* // Хим. ж. Армении, 1991, т.44, №5, с.283.
- [24] *Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П.* Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник. Л., Наука, 1975, том II, с. 632.
- [25] *Гельперин Н.И., Носов Г.А.* Основы техники кристаллизации расплавов. М., Химия, 1975, с.352.
- [26] *Леонюк Н.И., Леонюк Л.И.* Кристаллохимия безводных боратов. М., МГУ, 1983, с. 215.
- [27] *Fang J.H., Newnham R.E.* // Min. mag., 1965. v.35 p.196.
- [28] *Сайто К., Хаякова С., Тапел Ф., Ямадера Х.* Химия и периодическая таблица. М., Мир, 1982, с.320.
- [29] *Геворкян М.М., Чалян Г.Г., Князян Н.Б., Костянян К.А.* // Хим. ж. Армении, 1999, т.52, N1-2, с.11.
- [30] *Кондратьева В.В.* Рентгенометрический определитель боратов. Л., Недра, 1969, с.248.

- [31] Журавлев Г.И. Химия и технология термостойких неорганических покрытий. Л.,Химия,1975, с.200.
- [32] Levin E.M., Robbins C.R., McMurdie H.F. Phase Diagrams for Ceramists. Amer. Ceram. Soc., Columbus, 1964, p.149.
- [33] Князян Н.Б. // Хим. ж. Армении, 2001, т.54, №1-2, с.36.
- [34] Оганесян Р.М. Щелочно-земельные алюмобораты как основа для получения нового класса стекол и ситаллов. Научно-технический отчет проекта МНТЦ А-288, Ереван, 2003,с.52.
- [35] Князян Н.Б. // Айастани шинарарнери текеагир, 2001, №2, с. 3 (на арм. яз.).
- [36] Bayer G. // Zeitschrift fur Kristallografie, 1971, bd.133, s.85.
- [37] Вест А. Химия твердого тела. ч. 2, М., Мир, 1988, с. 336.
- [38] Вопилов В.А., Князян Н.Б., Григорьян С.А., Вопилов Е.А., Гурова Н.Н. // Радиоспектроскопия, 1989, №19, с.63.
- [39] Гурова Н.Н. Автореф. дисс. "Экспериментальные исследования и разработка методики анализа ионопроводящих стекол методом ЯМР" канд. хим. наук, Красноярск, 1990.
- [40] Ходаковская Р.Я. Химия титансодержащих стекол и ситаллов. М., Химия, 1978, с.288.