

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես **61, №2, 2008** Химический журнал Армении

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 666.112.7:535.343

**ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
КЛАССА «РАФАЕЛИТОВ»***

Р. М. ОГАНЕСЯН

Научно-исследовательское и производственное
предприятие материаловедения, Ереван

Поступило 30 VII 2007

Исследованы дериватографические, рентгенометрические и дилатометрические характеристики стекол и закристаллизованных стекол стехиометрических составов с общей формулой $RAI_2B_2O_7$ ($R=Ca, Sr, Ba$) и в псевдобинарных системах $BaAl_2B_2O_7-CaAl_2B_2O_7$, $BaAl_2B_2O_7-SrAl_2B_2O_7$ и $CaAl_2B_2O_7-SrAl_2B_2O_7$ при взаимном замещении щелочно-земельных катионов. Получены стабильно низкие величины термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР), равные $(5\div 18)\cdot 10^{-7} K^{-1}$ в интервале $20-300^\circ C$ для закристаллизованных монокристаллических и прессованных порошковых образцов стекол стронций-кальций алюмообратных составов. Для закристаллизованных монокристаллических барий-стронциевых стекол выявлены отрицательные значения ТКЛР, изменяющиеся в интервале $(10\div 38)\cdot 10^{-7} K^{-1}$. Показаны пути получения ситаллов с тонкой кристаллической структурой. Обсуждены возможные механизмы низкого и ультранизкого термического расширения исследованных закристаллизованных щелочно-земельных алюмообратных стекол.

Впервые выявлено, что закристаллизованные стекла состава $BaAl_2B_4O_{10}$ имеют обратимый фазовый переход в интервале $500-525^\circ C$, сопровождающийся экстремально отрицательным ТКЛР, равным минус $1250\cdot 10^{-7} K^{-1}$ в интервале $525-625^\circ C$.

Рис. 10, библиографических ссылок 24.

Керамические, стеклообразные и стеклокристаллические материалы, имеющие низкие и ультранизкие величины ТКЛР, нашли широкое применение в машиностроении, авиации, космонавтике, астрофизике, лазерной технике, электронике и в быту. Их основные разновидности подробно описаны в обзоре [1]. Это литиевые алюмосиликаты (β -эвкрипитт,

* Публикация доклада, сделанного на 17^{ой} Университетской научной конференции о стекле «New Functionality of Glasses», Пенсильванский университет, 26-30 июня, 2005.

β -сподумен, петалит), магниевые алюмосиликаты (кордиерит) и различные ситаллы на их основе (пирокерам, церодур, цер-вит и др.), алюмотитанаты, алюмофосфаты, натрий(кальций)цирконий(титано)фосфаты (NZP, СТР) и конечно кварцевые, титанокварцевые и высококремнеземистые стекла. Аномально низкое термическое расширение имеют также известные семейства сегнетоэлектриков (вольфраматы, ниобаты, титанаты) с перовскитовой структурой.

Метаборат бария имеет отличную стеклообразующую способность в сочетании с Al_2O_3 , что позволило нам синтезировать стекла в широком интервале введенного Al_2O_3 [2-4]. При исследовании свойств закристаллизованных стекол системы $BaB_2O_4-Al_2O_3$ нами выявлено не известное ранее явление: при увеличении количества Al_2O_3 величина ТКЛР закристаллизованных стекол резко уменьшалась и в постэвтектической области составов становилась очень низкой и отрицательной при эквимолекулярном соотношении $BaO:B_2O_3:Al_2O_3=1:1:1$. Продуктом кристаллизации стекол данного состава был идентифицированный нами $BaAl_2B_2O_7$ [3], впервые синтезированный и описанный Уалером[5] и Хюбнером[6]. Зарегистрированные в 1984 г. бариевоалюмооборотные ситаллы с низким ТКЛР [7] стали логическим завершением первой стадии наших исследований.

Следующими составами, выявленными нами в 1985-87 г.г., были ситаллы с низким ТКЛР на основе стехиометрического кальций алюмобората (1:1:1)[8]. Идентифицированная кристаллическая фаза представляла две модификации $CaAl_2B_2O_7$, согласно Шаферу и Кузелью[9]. Используя закономерности кристаллизации смешанных барий-кальций алюмоборатов стехиометрических $(Ba+Ca)Al_2B_2O_7$ и близких к ним составов с добавками TiO_2 , были разработаны практические составы стеклоцементов [10].

В 1986-88 г.г. нами были получены ситаллы с низким ТКЛР при кристаллизации стекол на основе стехиометрического стронций алюмобората [11]. Нагаи и Ихара в 1972 г. предположили аналогию структур кальциевого и стронциевого алюмоборатов[12]. Однако $SrAl_2B_2O_7$ был впервые синтезирован нами кристаллизацией из стекла в 1986 г. [11,13].

Все разработанные нами составы имели практическое применение для нужд электроники: как кристаллические добавки для снижения ТКЛР низкотемпературных стеклоприпоев и как стеклоцементы для толстопленочных технологий. Стекла служили основами для разработки и промышленного производства стекол, устойчивых к парам щелочных металлов.

МакДовел в 1990 г. опубликовал результаты своих исследований стехиометрических (1:1:1) и близких к ним составов закристаллизованных барий, стронций и кальций алюмооборотных стекол, описал их некоторые физико-химические свойства и, в первую очередь, их низкий ТКЛР и низкую диэлектрическую постоянную [14]. Он подчеркнул хорошую спекаемость ситаллов в интервале температур 800-1000°C, привел рентгеновские характеристики двух модификаций кристаллического $SrAl_2B_2O_7$: гексагональной и кубической, образующихся при кристаллизации соответствующих составов стекол[14].

Новый этап интенсивных исследований стекол и ситаллов на основе щелочно-земельных алюмоборатов начался в 1999 г. в рамках проекта МНТЦ А-288: на основе данных ДТА построены диаграммы плавкости в псевдобинарных системах $(Ba,Sr,Ca)B_2O_4-Al_2O_3$;

выявлены закономерности изменения ТКЛР стекол и закристаллизованных стекол; идентифицированы составы фаз образующихся при кристаллизации стекол; были исследованы процессы взаимодействия, протекающие в шихтах бинарных щелочно-земельно боратных и тройных алюмоборатных стекол и приводящие к образованию бинарных боратов и тройных щелочно-земельных алюмоборатов [13,15]. Был исследован характер плавления известных стехиометрических щелочно-земельных алюмоборатов и показано, что $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ и $\text{BaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ [15,16] имеют инконгруэнтный характер плавления с образованием расплава и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Впервые было выявлено, что закристаллизованные монокристаллические барий алюмоборатные стекла (1:1:1) имеют отрицательный ТКЛР $(-13) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ в интервале 20-300°C и $(-20) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ в интервале 20- (425-450)°C [15,16].

Ситаллы нового класса на основе щелочно-земельных алюмоборатов под названием «Рафаэлиты» были представлены научной общественности в виде публикаций [13,15] и докладов на международных конференциях в США (2002 и 2005 г.). Как признание их новизны и значимости Международным научно-техническим центром были профинансированы два проекта: А-288 «Alkaline-earth aluminum borates as a basis for developing new kinds of glass and glass ceramics» в 1999 г. и А-952 «Rafaelites-basis for developing of new multi-purpose glass ceramics» в 2003 г.

Можно добавить, что прогресс не стоит на месте, и новые стехиометрические составы, имеющие низкий и отрицательный ТКЛР, были выявлены нами кристаллизацией бинарных щелочно-земельных боратных стекол [17,18], а также в настоящей публикации.

Природа низкого и отрицательного термического расширения сложна и многогранна [1] и требует дополнительных исследований, необходимых как для понимания явлений низкого расширения каждой из групп материалов, так и решения технологических нюансов синтеза оптимальных практических составов.

Методика эксперимента

Синтез стекол в количестве до 70-100 г осуществлялся в платиновых тиглях емкостью до 50 мл в электрической печи марки “Superterm 17/08” фирмы Naber (1400-1600°C, 1 ч). Карбонаты бария, стронция, кальция, борная кислота и окись алюминия (“х.ч.”или“ос.ч.”) использовались для приготовления шихты. Все исследованные составы образуют стабильные стекла и не проявляют признаков кристаллизации при грануляции расплава в воду, отливке в металлические формы и после отжига образцов в электрических муфелях при температурах стеклования (T_g). Данные химического анализа синтезированных стекол и методики дилатометрических, дериватографических и рентгенометрических измерений описаны в [13]. Следует отметить, что для ДТА монолитных образцов стекол порошки стекол предварительно наплавлились в дериватографические Pt тигли при температурах их варки и снимались со скоростью 3,75 К/мин и чувствительности в 2,5 раза выше, чем для порошковых образцов. Идентификация рентгенограмм проводилась с использованием электронной (PDF) базы данных JCPDS-ICDD[19].

Результаты экспериментов

Дериватографический и рентгеновский анализы. Кривые ДТА исходных $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (BaAB), $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (SAB) и $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (CAB) порошковых и монолитных стекол показаны на рис. 1. Два экзотермических эффекта (слабый и сильный) с максимумами при 830 и 920°C и два эндотермических эффекта (сильный и слабый) в интервалах: 950-1020°C (минимум при 995°C) и 1020-1125°C (минимум при 1100°C) наблюдаются на кривой ДТА порошка стекла BaAB (рис.1, кр.1). Сильный экзотермический эффект при 850°C (SAB) и 840°C(CAB) и два эндотермических эффекта в интервале 900-1100°C (минимум при 1085°C) и 1100-1140°C (минимум при 1125°C) (рис. 1, кр. 2) для SAB и 1060-1190°C (минимум при 1135°C) и 1190-1430°C (минимум при 1260°C) (рис. 1, кр. 3) для CAB наблюдались на кривых ДТА порошков стекол составов SAB и CAB.

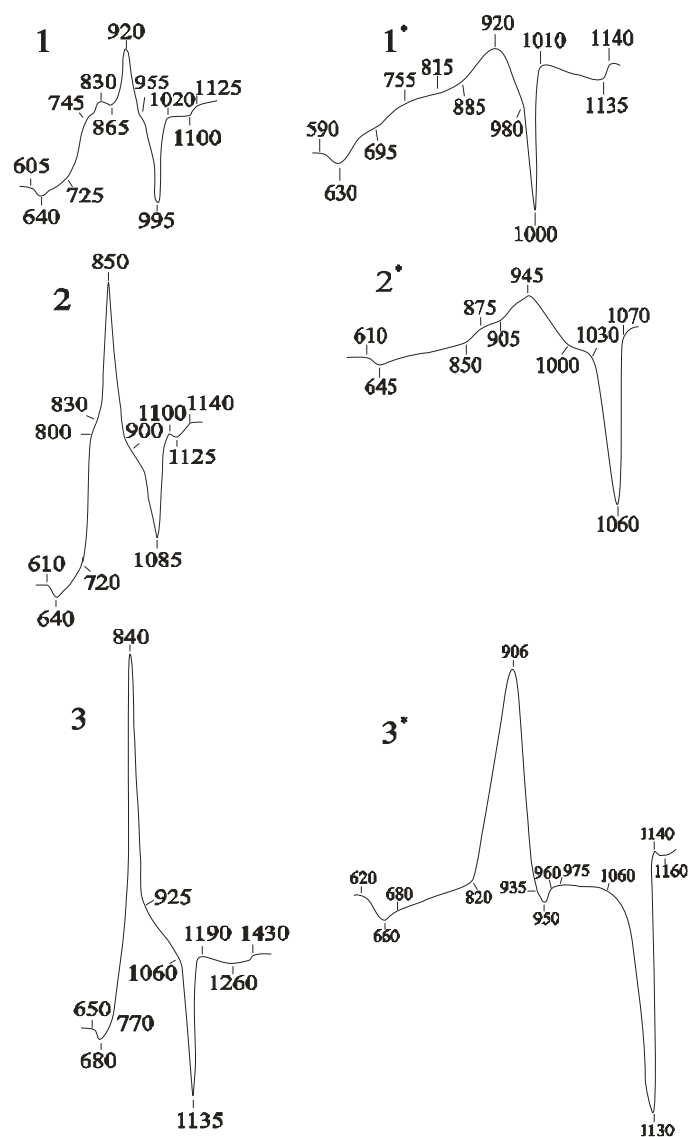


Рис. 1. Кривые ДТА порошковых (скорость нагрева 15 К/мин, чувствительность 250 мВ) и монокристаллических (скорость нагрева 3,75 К/мин, чувствительность 100 мВ) образцов стекол стехиометрических составов $RAI_2B_2O_7$: ВаАВ (1 – порошок; 1* – монокристалл); САВ (2 – порошок; 2* – монокристалл); САВ (3 – порошок; 3* – монокристалл).

Монокристаллические образцы, сохраняя на кривых ДТА все характеристические точки порошковых аналогов, имеют сглаженный ход экзоэффектов (рис.1, кр.1*-3*). На кривых ДТА монокристаллических образцов САВ и ВаАВ наблюдаются очень слабые экзоэффекты в интервале: 850-905°C для САВ (рис.1, кр.2*) и 695-885°C для ВаАВ (рис.1, кр.1*).

Более сложные псевдобинарные системы BaAB-SAB, BaAB-CAB и SAB-CAB были исследованы методом ДТА. Взаимная замена щелочно-земельных катионов в каждой системе сопровождается плавным изменением характера кривых от исходного до конечного щелочно-земельного алюмобората. В псевдобинарных системах BaAB-CAB и BaAB-SAB в области составов, содержащих 30-40 мол.% кальциевого или стронциевого алюмоборатов, наблюдается образование простых эвтектик, которые сдвинуты в сторону более легкоплавкого барий алюмобората (рис. 2, кр. 1,2). Более глубокая эвтектика наблюдается в системе BaAB-SAB, где разница между температурами плавления алюмоборатов составляет ~100°C (рис. 2, кр. 2). В системе SAB-CAB эвтектика слабо выражена из-за близости температур плавления исходных алюмоборатов (рис. 2, кр. 3).

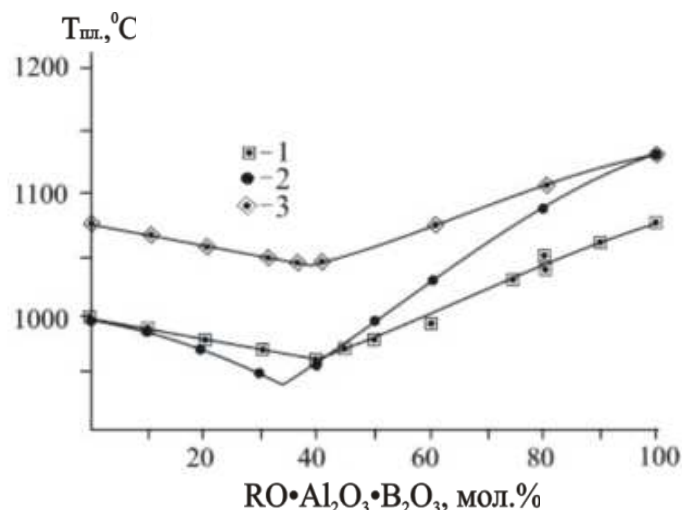


Рис. 2. Диаграммы плавкости в исследованных псевдобинарных системах: 1 – (1-х)BaAB-хSAB; 2 – (1-х)BaAB-хCAB; 3 – (1-х) SAB-хCAB.

В закристаллизованных исходных порошковых и монокристаллических стеклах стехиометрических BaAB, CAB и SAB составов рентгеновским анализом идентифицированы следующие кристаллические фазы: моноклинная $BaAl_2B_2O_7$ [7, 8, 19 (PDF файл 29-0144)] для BaAB (900°C, 6 ч), смесь кубической и гексагональной $SrAl_2B_2O_7$ [13, 7, 20 (PDF файлы 47-0182 и 46-0621)] для SAB (850°C, 6 ч), и смесь α -(гексагональная) и β -(моноклинная) форм $CaAl_2B_2O_7$ [7, 9, 19 (PDF файлы 19-0206 и 19-0205)] для CAB (840°C, 6 ч). После термообработки стекла состава SAB при 750°C, 24 ч основной кристаллической фазой являлась кубическая форма $SrAl_2B_2O_7$ (ее основные характеристики: $d(\text{\AA})$ (7,99, 3,46, 2,45, 2,09, 1,565, 1,549) [7, 19 (PDF файл 47-0182)].

При замене стронция на кальций в системе SAB-CAB проявляется только кубическая форма $SrAl_2B_2O_7$, идентифицированная в продуктах кристаллизации стекол (880°C, 6 ч). Моноклинная форма $CaAl_2B_2O_7$ наблюдается при данных режимах кристаллизации только в постэвтектических составах и становится доминирующей в продуктах кристаллизации стекол, содержащих более 80 мол.% CAB.

В системе ВаАВ-SAB при введении стронций алюмобората вместе с моноклинной формой $\text{BaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ наблюдаются обе формы $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ в продуктах кристаллизации стекол (830°C , 6 ч). Для всех трех кристаллических фаз наблюдается смещение основных рентгеновских пиков. При увеличении содержания SAB в стеклах пропорционально увеличивается количество кубической и гексагональной форм $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ в продуктах кристаллизации стекол.

Стекла, лежащие близко к эвтектической области в системе ВаАВ-САВ (30-40 мол.% САВ), имеют низкую кристаллизационную способность, и их образцы трудно было закристаллизовать. Основными продуктами кристаллизации являются $\text{BaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (920°C , 6 ч) и $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (α -и β -формы) (60-100 мол.% САВ, 920°C , 6 ч).

Дилатометрические исследования. При замене одного алюмобората на другой в псевдобинарных системах ВаАВ-SAB, ВаАВ-САВ и SAB-САВ изменения ТКЛР стекол носят линейный характер (рис. 3).

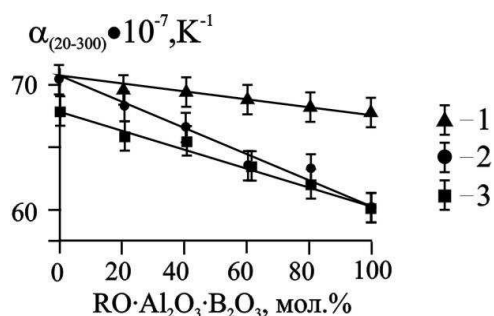


Рис. 3. Изменения ТКЛР ($\alpha_{20-300} \cdot 10^{-7}$, K^{-1}) стекол систем: 1-(1-x)ВаАВ-xSAB, 2-(1-x)ВаАВ-xСАВ, 3-(1-x)SAB-xСАВ.

Совершенно другую картину мы наблюдаем при измерении ТКЛР закристаллизованных образцов стекол исходных стехиометрических составов и в псевдобинарной системе при их взаимном замещении. Закристаллизованные монолитные образцы стекол составов SAB (850°C , 6 ч) и САВ (840°C , 6 ч) имеют ультранизкие величины ТКЛР в интервале $20-300^\circ\text{C}$, равные $(16-18) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ для САВ и $(5-8) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ для SAB (рис. 4, кр. 2,3). Величины ТКЛР закристаллизованных стекол составов SAB и САВ не критичны к изменению составов и практически идентичны для монолитных и прессованных порошковых образцов.

Закристаллизованные монолитные образцы стекол стехиометрического состава ВаАВ (900°C , 6 ч) имеют отрицательные величины ТКЛР в интервале до 600°C (рис. 4, кр. 1). Кривая проходит через минимум при $350-450^\circ\text{C}$. Величина ТКЛР равна минус $(15-18) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ в интервале $20-(400-425)^\circ\text{C}$ и минус $(10-13) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ в интервале $20-300^\circ\text{C}$ (рис. 4, кр. 1). Для прессованного порошкового образца закристаллизованного при 900°C 6 ч стекла состава ВаАВ величина ТКЛР($20-300^\circ\text{C}$) несколько выше и равна $(14-18) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ (рис. 4, кр. 4).

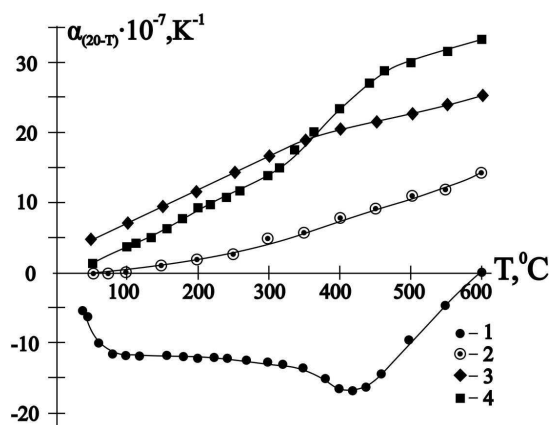


Рис. 4. ТКЛР в интервале (20-Т°С) закристаллизованных монокристаллических стекол стехиометрических составов: 1- ВаАВ 900°С, 6 ч; 2- SAB 850°С, 6 ч; 3- САВ 840°С, 6 ч; 4- ВаАВ (прессованный порошок) 900°С, 6 ч.

Величина ТКЛР закристаллизованных (850°С, 6 ч) стекол псевдобинарной системы SAB-САВ изменяется практически линейно от исходного закристаллизованного SAB к САВ (рис. 5 А,В)

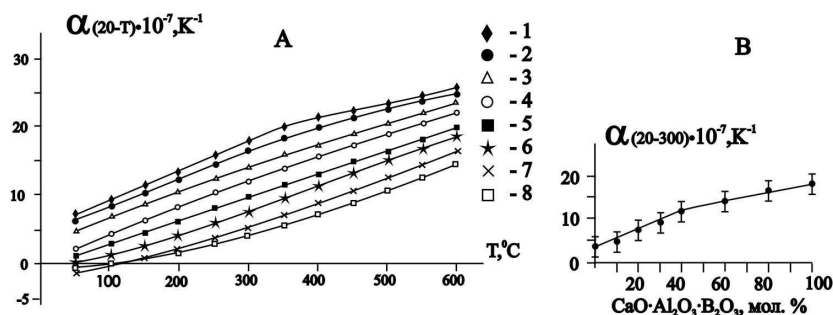


Рис. 5. ТКЛР в интервале (20-Т°С)-А и в интервале (20-300°С)-В закристаллизованных (850°С, 6 ч) порошковых образцов стекол системы (1-х)SAB –хСАВ: 1-САВ; 2-80; 3-60; 4-40; 5-30; 6-20; 7-10 мол.% САВ; 8- SAB.

В псевдобинарной системе ВаАВ-SAB замена до 20 мол.% ВаАВ на SAB ведет к еще более аномальному уменьшению ТКЛР закристаллизованного исходного монокристаллического образца стекла состава ВаАВ. На кривой наблюдается глубокий минимум при 300-350°С с величинами ТКЛР, равными минус (36-38) · 10⁻⁷ K⁻¹ (рис. 6А, кр.2). Дальнейшая замена до 40 мол.% ВаАВ на SAB ведет к увеличению величины ТКЛР закристаллизованных монокристаллических образцов до величины ТКЛР SAB (рис. 6А, кр.3-6). Значения ТКЛР(20-300°С) закристаллизованных прессованных порошковых образцов стекол монотонно уменьшаются при замене до 40 мол.% ВаАВ на SAB от 14.5 · 10⁻⁷ K⁻¹ до (6-8) · 10⁻⁷ K⁻¹ и становятся равной величине ТКЛР SAB (рис. 6В, кр. 2).

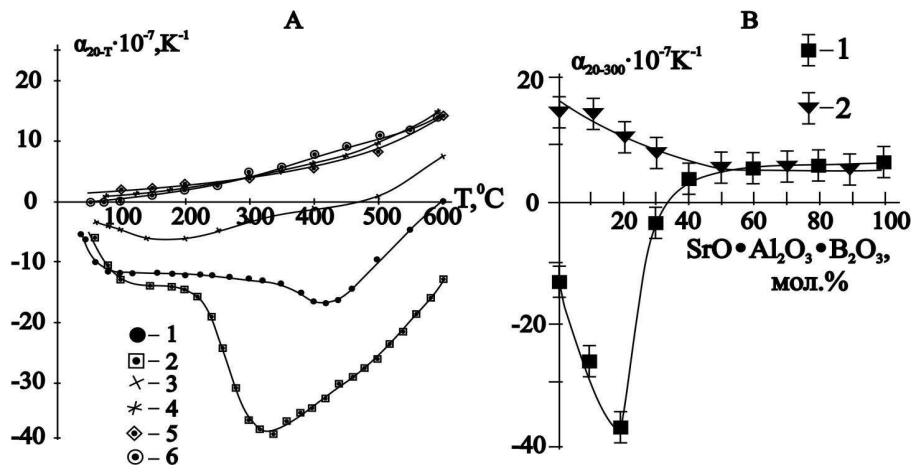


Рис. 6. ТКЛР в интервале (20- $t^\circ C$)-А монолитных и в интервале (20-300 $^\circ C$)-В монолитных(1) и порошковых (2) образцов стекол системы (1-х)BaAB-xSAB, закристаллизованных по режиму 830 $^\circ C$, 6 ч. 1-BaAB; 2-20; 3-30; 4-60; 5-80; 6-100 мол.% SAB.

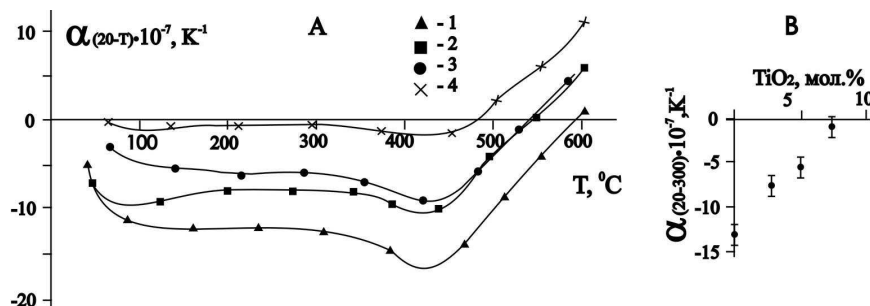


Рис. 7. Влияние добавок 0(1); 3,0 (2); 5,0(3) 7,0(4) мол.% TiO_2 на изменение ТКЛР в интервале (20- $T^\circ C$)-А и в интервале (20-300 $^\circ C$) – В закристаллизованных монолитных образцов стекол стехиометрического состава BaAB.

Было исследовано влияние TiO_2 на величину ТКЛР стекол составов BaAB и SAB. Добавки TiO_2 линейно увеличивают ТКЛР исходного закристаллизованного монолитного образца стекла состава BaAB и при содержании 7,5 мол.% TiO_2 величина ТКЛР приходит практически к нулю в интервале температур до 450-470 $^\circ C$ (рис. 7 А,В). Введение до 7,5 мол.% TiO_2 в стекло состава SAB практически не влияет на величину ТКЛР закристаллизованного образца стекла, и при более высоком содержании TiO_2 (7,5-10 мол.%) начинается увеличение ТКЛР закристаллизованного образца стекла (рис. 8 А,В). Одновременно введение TiO_2 уменьшает на 20-50 $^\circ C$ температуру плавления исходных стекол и смещает на 20-50 $^\circ C$ в область низких температур максимумы экзоэффектов на кривых ДТА стекол.

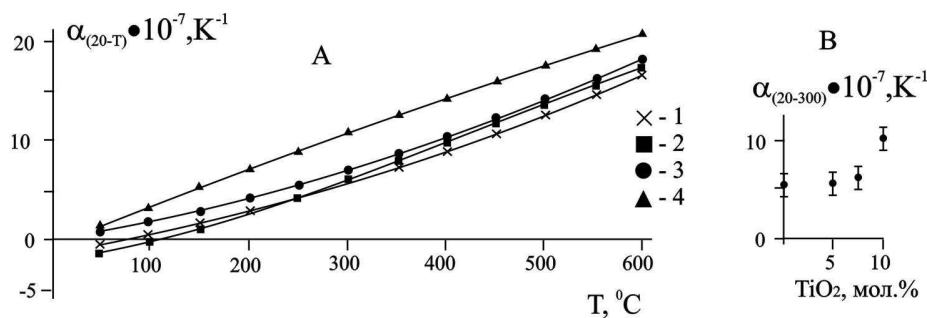


Рис. 8. Влияние добавок 0 (1-830°C, 6 ч); 5,0 (2-830°C, 6 ч); 7,5 (3-820°C, 6 ч) 10 (4-800°C, 6 ч) мол.%TiO₂ на изменение ТКЛР в интервале (20-Т°C)-А и в интервале (20-300°C) –В закристаллизованных моноклинных образцов стекол стехиометрического состава SAB.

Обсуждение результатов

Исследованные стехиометрические составы имеют разную кристаллизационную способность, которая увеличивается от BaAB к SAB и CAB. Процесс кристаллизации сопровождается явно выраженными экзотермическими эффектами на кривых ДТА (рис.1, кр.1-3). Все исследованные составы плавятся инконгруентно, образуя расплав и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (для SAB и BaAB) и $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (для CAB). На кривых ДТА наблюдается второй эндотермический эффект (эндотермическая впадина), связанный с растворением в расплаве стекол кристаллических $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (BaAB и SAB) и $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (для CAB) (рис.1, кр.1-3), что приводит к увеличению температуры варки стекол до 1500°C (для BaAB и SAB) и до 1600°C для CAB.

Общеизвестно, что кристаллизация стекла является комбинацией двух процессов: зародышеобразования и роста кристаллов. Поверхностная кристаллизация является доминирующей для бариевоалюмоборатных стекол [6,20]. На кривых ДТА исследованных нами моноклинных стекол экзоэффекты имеют сглаженный вид, что свидетельствует о превалировании поверхностной кристаллизации над объемной (рис.1, кр.1*-3*). Однако на кривых ДТА стекол составов BaAB и SAB наблюдается первый (слабый) низкотемпературный экзоэффект, который может быть атрибутом предкристаллизационных флуктуаций [21], имеющих место в стеклах этих составов (рис.1, кр.1*, 2*). Это подтверждает тот факт, что продуктами низкотемпературной кристаллизации этих стекол являются те же кристаллические фазы, что и в случае кристаллизации при температурах максимумов на кривых ДТА: $\text{BaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ и $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (обе формы). Высокая дисперсность порошков стекол приводит к резким экзотермическим эффектам, свидетельствующим об объемном характере кристаллизации порошков стекол BaAB, SAB и CAB (рис.1, кр.1-3).

Исследование процессов кристаллизации исходных стекол составов BaAB, SAB и CAB выявило, что продуктами их кристаллизации являются моноклинная форма $\text{BaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$, кубическая и гексагональные формы $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$, моноклинная и гексагональные формы $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$. Мы не можем четко разделить механизмы влияния на величины ТКЛР обеих форм кристаллических SAB и CAB. Нами зафиксировано, что для закристаллизованных

порошковых и монокристаллических составов SAB и CAB величины ТКЛР имеют стабильные и идентичные значения. (рис.4, кр.2,3; рис. 5, кр. 1,8). При взаимном замещении стронция на кальций наблюдаемая практическая линейность изменения ТКЛР от состава может свидетельствовать о близости структур и аддитивности их вкладов в ТКЛР (рис.5).

BaAB ведет себя иначе: не наблюдая различия в рентгенограммах, сделанных порошковым методом, мы видим существенную разницу в величинах ТКЛР порошковых и монокристаллических образцов, что, по нашему мнению, может быть следствием направленной кристаллизации, имеющей место в монокристаллическом образце даже при незначительном градиенте в печи кристаллизации. При замещении до 20 мол.% BaAB на SAB происходит усиление процессов, имеющих место в исходном монокристаллическом BaAB, приводящих к достижению еще более отрицательных величин ТКЛР до минус $(36-38) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ (рис. 6А, кр. 1). Эти аномальные явления отсутствуют в порошковых закристаллизованных образцах в системе BaAB-SAB, где наблюдается плавный ход изменения ТКЛР при взаимном замещении катионов бария на стронций (рис. 6А, кр. 2).

Мы не имеем достаточного количества данных о структурах стеклообразных и кристаллических BaAB, SAB и CAB. Nagai и Ihara [12] предложили новый тип структуры для $\alpha\text{-CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ и дистронциевого бороалюмината $2\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$. Оба имеют цепочечную структуру, формируемую AlO_4 -тетраэдрами и BO_3 -треугольниками, простирающимися вдоль оси-С. Два AlO_4 -тетраэдра и один BO_3 -треугольник образуют базовую структурную единицу цепочки, в которой AlO_4 -тетраэдры соединяются вершинами друг с другом и с BO_3 -треугольниками (рис. 9). В случае $\alpha\text{-CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ каждый AlO_4 -тетраэдр соединяется с другим и с BO_3 -треугольником (рис. 9,В). В случае $2\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ один BO_3 -треугольник соединяется с двумя AlO_4 -тетраэдрами (рис.9,А). Эти алюмоборатные цепочки образуют слои, которые соединяются восьмикоординированными атомами Ba, Sr и Ca. Величины ТКЛР закристаллизованных стекол составов $\text{SAB}=(5-8) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ и $\text{CAB}=(15-18) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, тогда как для закристаллизованных стекол составов $2\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (2SAB) и $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (2CAB), также синтезированных нами впервые, величины ТКЛР на порядок выше и равны $50 \cdot 10^{-7}$ и $55 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, соответственно.

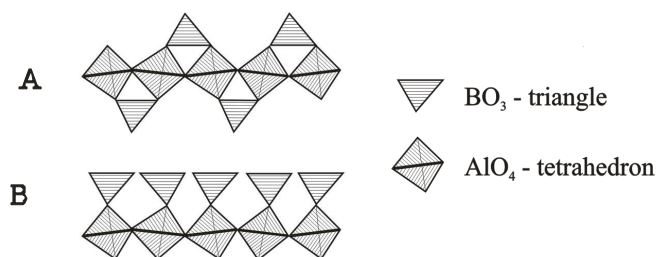


Рис. 9. Расположение AlO_4 -тетраэдров и BO_3 -треугольников в бороалюминатных группах в стехиометрических кристаллических $2\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (А) и $\alpha\text{-CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (В) (согласно Nagai и Ihara [12]).

Близость величин ТКЛР как исходных стекол составов ВаАВ, САВ и САВ, так и стекол псевдобинарных систем ВаАВ-САВ, ВаАВ-САВ и САВ-САВ (рис. 3) говорит об изоструктурности структурных единиц в исследуемых стеклах. Камитсос с коллегами[22], исследовав методами ИК и Раман спектроскопии приготовленные нами образцы стекол, показали, что структура щелочно-земельных алюмоборатных стекол состоит из тригональных BO_3 и тетраэдрических AlO_4 , не исключая и наличие и BO_4 структурных единиц.

Согласно модели, предложенной Байером [23], низкое термическое расширение щелочно-земельных алюмоборатов с общей формулой $\text{RAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ может быть связано с аномальным сжатием одной из осей кристаллической решетки и одновременным вращением BO_3 -треугольников при нагревании. В случае закристаллизованных образцов стекол составов 2САВ и 2САВ треугольники BO_3 связаны двумя вершинами с тетраэдрами AlO_4 и, по-видимому, не имеют возможности вращения при нагреве, что приводит к большим на порядок значениям ТКЛР закристаллизованных образцов стекол.

Все закристаллизованные монолитные образцы имеют блочно-кристаллическую структуру. Один из путей изменения характера кристаллизации стекол и получения тонкокристаллической структуры лежит в введении нуклеирующих агентов в состав исходных стекол, каковым может быть TiO_2 [24]. Однако его количество, способное создать тонкокристаллическую структуру в щелочно-земельных алюмоборатных стеклах, лимитируется образованием щелочно-земельных боротитанатов, имеющих высокий ТКЛР $(60-80) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ [17]. Свыше 7,5-10 мол.% TiO_2 ведет к увеличению ТКЛР исходных закристаллизованных стекол стехиометрических составов ВаАВ, САВ и САВ (рис. 7,8), что напрямую связано с образованием щелочно-земельных боротитанатов в составе продуктов кристаллизации [17]. Эффективным является сочетание двухступенчатой термообработки с совместным введением оксидов титана, циркония, олова и др. Этим путем можно получить образцы с отрицательным (около нуля) ТКЛР в интервале 20-400°C (на уровне образца рис.7, кр.4) и хорошей, тонкой стеклокристаллической структурой.

Новый стеклокристаллический материал с экстремально низким ТКЛР был впервые выявлен и синтезирован нами на основе стехиометрического $\text{BaAl}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$ – бариевоалюмодибората (рис. 10, кр.1). Закристаллизованные прессованные порошковые образцы (700-800°C, 72-96 ч) имеют величины термического расширения около нуля в

интервале до 500°C и резко отрицательные значения выше 525°C: ТКЛР равен минус $1250 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ в интервале 525-625°C или минус $200 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ в интервале 20-625°C. Это anomальное изменение ТКЛР связано с обратимым фазовым переходом, четко зафиксированном на кривой термического расширения (рис. 10, кр. 1,2) и на кривых ДТА закристаллизованных стекол в режиме нагрева (500-525°C) и охлаждения (480-485°C) (рис. 10, кр. 3,4).

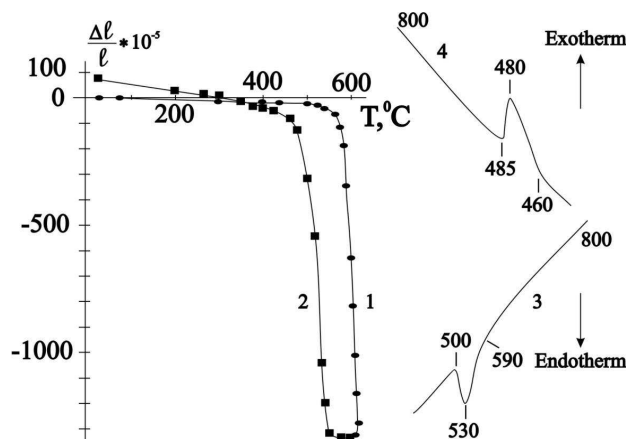


Рис. 10. Кривые термического расширения (1,2) и ДТА (3,4) закристаллизованного (700-800°C, 72-96 ч) стехиометрического барий алюмодибората при нагреве (1,3) и охлаждении (2,4).

Кристаллическое соединение состава $\text{BaAl}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$ впервые синтезировано Хюбнером [7] и практически не изучено. Нами выявлено, что оно плавится инконгруентно при 850°C с образованием двух кристаллических фаз: $\text{BaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ и $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ [16]. Его структура не описана. Можно предположить, что механизм отрицательного скачка ТКЛР в том числе связан с изменением положения BO_3 групп при фазовом переходе и нуждается в тщательном исследовании.

В заключение следует отметить, что нами впервые исследованы дериватографические, рентгенометрические и дилатометрические характеристики стекол и закристаллизованных стекол стехиометрических составов с общей формулой $\text{Ba}(\text{Ca}, \text{Sr})\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ и в псевдобинарных системах BaAB-CAB , BaAB-SAB и CAB-SAB при взаимном замещении щелочно-земельных катионов и впервые получены следующие результаты.

- Построены диаграммы плавкости в псевдобинарных системах BaAB-CAB , BaAB-SAB и CAB-SAB , на которых выявлены простые эвтектики с устойчивыми к кристаллизации составами стекол.
- Получены стабильно низкие величины ТКЛР (20-300°C), равные $(5 \div 8) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ для закристаллизованных монокристаллических и прессованных порошковых образцов стронций алюмоборатных стекол и равные $(16-18) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ для кальций алюмоборатных составов. Величина ТКЛР закристаллизованных монокристаллических барий алюмоборатных стекол равна минус $(10-13) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

- Выявлены сверхнизкие величины ТКЛР, равные минус $(35-38) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ для закристаллизованных монокристаллических барий-стронций алюмообратных стекол.
- Исследованы и выявлены пути получения ситаллов с низким ТКЛР с тонкокристаллической структурой. Показано, что широко распространенное введение двуокиси титана вместе с формированием тонкокристаллической структуры приводит к увеличению ТКЛР из-за образования щелочно-земельных титанообратов.

Для исследованных ситаллов наиболее приемлема байеровская модель низкого и ультранизкого термического расширения, связанная с аномальным сжатием одной из осей кристаллической решетки и одновременным вращением VO_3 -треугольников при нагревании.

Впервые выявлено, что закристаллизованные стекла состава $\text{BaAl}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$ имеют обратимый фазовый переход в интервале $500-525^\circ\text{C}$, сопровождающийся экстремально отрицательным ТКЛР, равным минус $1250 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ в интервале $525-625^\circ\text{C}$.

Результатом настоящих исследований стала широкая гамма практических материалов:

- технические стекла для лазерной техники, устойчивые к парам щелочных металлов, для спаивания различных керамик и металлов или нанесения покрытий на них;
- ситаллы с низкой диэлектрической постоянной и потерями для покрытий на нитридные, боридные и алюмооксидные подложки или их спаивания; наполнители для снижения ТКЛР композиций; ситаллы для современных LTCC технологий.

Автор выражает искреннюю благодарность МНТЦ за финансовую поддержку исследований в виде грантов А-288 и А-952.

**“ՌԱՖԱԵԼՏԻՆԵՐ” ԴԱՍԻ ԱՊԱԿԵԲՅՈՒՐԵՂԱՅԻՆ ՆՅՈՒԹԵՐԻ
ՋԵՐՄԱՅԻՆ ԸՆԴԱՐՁԱԿՈՒՄԸ**

Ռ. Մ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

Առաջին անգամ հետազոտվել են $\text{BaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7\text{-CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7\text{-SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ եւ $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7\text{-SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ պսեւդոբինար համակարգերի ապակիների եւ բյուրեղացված ապակիների գծային ընդարձակման ջերմային գործակցի (ԳԸՋԳ) ռենտգենոֆազային եւ դիֆերենցիալ թերմիկ անալիզների ուսումնասիրությունների հողալկալիական կատիոնների փոխադարձ փոխակերպմամբ: Ստացվել են Sr-Ca ալյումոբորատային բաղադրությամբ մոնոլիտ եւ փոշուց պրեսված բյուրեղացված ապակե նմուշների գերցածր ԳԸՋԳ-ի ստաբիլ արժեքներ $(5-18)10^{-7} \text{ K}^{-1}$ $20-300^\circ\text{C}$ տիրույթում: Ba-Sr բյուրեղացված մոնոլիտ ապակիների համար բացահայտվել են ԳԸՋԳ-ի բացասական արժեքներ $(13-38)10^{-7} \text{ K}^{-1}$: Ներկայացվել են նուրբ բյուրեղական կառույցով ապակեբյուրեղային նյութերի ստացման եղանակները: Քննարկվել են բյուրեղացված հողալկալիական ալյումոբորատային ապակիների ցածր եւ գերցածր ԳԸՋԳ-ի հնարավոր մեխանիզմները:

Առաջին անգամ հայտնաբերվել է, որ $\text{BaAl}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$ բաղադրությամբ բյուրեղացված ապակիները $500-525^\circ\text{C}$ միջակայքում ունեն հակադարձելի ֆազային անցում, որը ուղեկցվում է ԳԸՋԳ-ի անոմալ բացասական արժեքով $(1250)10^{-7} \text{ K}^{-1}$ $525-625^\circ\text{C}$ միջակայքում:

THERMAL EXPANSION OF “RAFAELITES”-TYPE GLASS CERAMICS

R. M. HOVHANNISYAN

DTA, X-ray and dilatographical studies of glasses and the crystallized glasses of stoichiometric compositions with common formula $\text{RAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (R-Ca, Sr, Ba) and compositions of pseudo binary $\text{BaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7\text{-CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7\text{-SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ and $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7\text{-SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ systems with mutual replacement of alkaline-earth cations have been carried out. The melting diagrams in studied pseudobinary systems have been constructed. Stably low TEC ($20-300^\circ\text{C}$) of the crystallized glasses (monolith and press powders samples) of stoichiometric strontium alumoborate $(5-8) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, calcium alumoborate $(16-18) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ and mixed strontium-calcium alumoborate compositions have been obtained. The negative TEC ($20-300^\circ\text{C}$) values of crystallized monolith barium aluminum borate glasses equal to minus $(10-13) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ and barium-strontium aluminum borate glasses equal to minus $(35-38) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ have been revealed. Ways for development of glass ceramics with thin crystal structure are shown. The possible mechanism of low and ultra low thermal expansion of the studied crystallized stoichiometric alkaline-earth aluminum borate glasses is discussed.

It is revealed for the first time, that the crystallized $\text{BaAl}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$ stoichiometric glass samples have convertible phase transition in an interval of $500-525^\circ\text{C}$. Phase transition is accompanied by extremely negative TEC jump equal to minus $1250 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ in an interval of $525-625^\circ\text{C}$.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Roy R., Agraval D.K, McKinsty H. A. //Annual Rev. Mater.Sci., 1989, №19, p.59.
- [2] Оганесян Р.М., Костанян К.А. Разработка стекол и закристаллизованных стекол для межслойной изоляции на основе систем $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-R}_2\text{O}_3\text{-R}^1\text{F}_x$. Научно-технический отчет №08-79Е, Гос. регистрационный № 80055863, Инвентарный № В864937, 1979.
- [3] Тороян В.П., Оганесян Р.М., Костанян К.А. // Арм.хим.ж., 1982, т.35, №10, с.635.
- [4] Оганесян Р.М., Тороян В.П., Хачатрян Э.Г., Овакимян О.А., Дарьян А.В. // Физика и химия стекла. 1985, т.11, №2, с. 228.
- [5] Wahlers R.L. Nucleation and Crystallization of Glasses in a Portion of the $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ System. Ph.D. Thesis, Alfred University, 1967.
- [6] Hubner K.-H.// Neues Jahrb. Mineral., Abhandl, 1970, №112, p.150.
- [7] Оганесян Р.М., Тороян В.П., Князян Н.Б. А.с.1144332(1984) // Б.И.1984, №16.
- [8] Оганесян Р.М., Геодакян Дж.А. А.с.1351013(1987)// Б.И.1987, №39.
- [9] Schafer V.L.,Kuzel H.-J. // Neues Jahrb. Mineral., Monatsch., 1967, №4-5, p. 131.
- [10] Оганесян Р.М., Кочканян Р.М., Геодакян Дж.А. А.с.1304335 (1986)// Б.И.1986, №20.
- [11] Оганесян Р.М. А.с.1512022(1989)// Б.И.1989, №37.
- [12] Nagai T., Ihara M. // Yogyo-Kyokai-Shi, 1972, №80, p. 432 (Яп).
- [13] Hovhannisyan R.M. // Glass Technology, 2003, v.44, №3, p.96.
- [14] MacDowell J.F. // J.Am.Cer.Soc., 1990, №73, p. 2287.
- [15] Оганесян Р.М. // Хим. ж. Армении, 2004, т.57, №1-2, с.37.
- [16] Hovhannisyan R.M. // Melt Chemistry, Relaxation, and Solidification Kinetics of Glasses. Proceedings of the 106th Annual Meeting of the Am.Cer. Soc., Indianapolis, Indiana, USA (2004), Ceramic Transactions, 170 (2004) 201, Hong Li, Editor.
- [17] Hovhannisyan R.M. // Proceedings of the XX ICG in Kyoto, Sep. 27th-Oct 1st, 2004, PDF file No O-07-056.
- [18] Hovhannisyan R.M.// Phys.Chem.Glasses-Europ. J.Glass Sci. Technol.,part B, 2006, v.47,№4, p.460.
- [19] Powder Diffraction Failes. JCPDS-ICDD, PDF Data Base, 1997, USA
- [20] Pernice P., Esposito S., Aronne A. // Phys. Chem. Glasses, 1998, v.39, p. 222.
- [21] Саркисов П.Д. Направленная кристаллизация стекла – основа получения многофункциональных стеклокристаллических материалов. М., Изд.РХТУ им.Менделеева, 1997, с.218.
- [22] Todorov R., Varsamis C.P.E., Kamitsos E.I., Hovhannisyan R.M.// Abstracts of 7th ESG Conference on Glass Science and Technology, April 25-28 2004, Athence, Greece, p.78.
- [23] Bayer G. // Zeitschrift Fur Kristallographie, 1971, №133, p.85.
- [24] Ходаковская Р.Я. Химия титансодержащих стекол и ситаллов. М., 1978, с.288.