

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ
NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF ARMENIA

Հայաստանի քիմիական հանդես

Химический журнал Армении 77, № 1, 2024 Chemical Journal of Armenia

DOI: 10.54503/0515-9628-2024.77.1-43

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПРОЗРАЧНЫХ СИТАЛЛОВ СИСТЕМЫ

$\text{MgO/MgF}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Дж.Р. ЕГАНЯН

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН РА
Армения, 0051, Ереван, ул. Аргутяна, 2 пер., дом 10
E-mail: julia.yeganyan@gmail.com

Поступило 11.03.2024

Изучены область и особенности стеклообразования, и часть диаграммы состояния псевдотройной системы $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ по разрезу с постоянным содержанием MgAl_2O_4 28,6 мол.%, процессы кристаллизации стекол, расположенных в данной области, в составах которых SiO_2 замещен эквимольным количеством B_2O_3 , а для инициирования процесса кристаллизации стекол произведено частичное замещение до 5 % MgO на MgF_2 . Исследованы область стеклообразования, последовательность и характер кристаллизации стекол, условия фазового разделения, зависимости термических свойств и микротвердости стеклокристаллов от состава. Выявлено, что прозрачные стеклокристаллы с высокой микротвердостью ($H_v \geq 720 \text{ кг/мм}^2$) и низким термическим расширением ($35\text{-}40 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$) можно получить одностадийной термообработкой в температурной области трансформации стекла.

Библ. ссылок 11, рис. 3

Ключевые слова: стеклообразование, диаграмма плавкости, кристаллизация, стеклокристалл, микротвердость, термическое расширение.

Разработка термостойких, высокопрочных и прозрачных стекло-керамических материалов для электронной техники и конструкционной оптики, создание на их основе светотехнических материалов является актуальной задачей современного материаловедения.

Особенностью прозрачных стеклокристаллических материалов (ситаллов) является близость значений структурных параметров, термических свойств, показателей преломления остаточной прозрачной стеклообразной фазы и наноразмерных кристаллов, выделившиеся при термической обработке стекла в температурной области трансфор-

мации. Такое сочетание свойств стекла и наноразмерных кристаллов способствует малому рассеянию и отражению света в стеклокристаллическом материале, снижению остаточных напряжений в переходной зоне стекло-кристалл. Свойства стеклокристаллических материалов определяются стеклообразующей системой и исходным составом стекла, определяющей фазовый состав выделившихся кристаллов, структурные особенности и свойства стеклокристалла. Для получения стеклокристаллов и особенно прозрачных стеклокристаллов большое значения имеют условия и температурно - временные параметры варки и выработки стеклообразующего расплава и процесса направленной кристаллизации исходного стекла. Структура стеклокристаллов характеризуется мелкозернистыми, хаотично ориентированными кристаллами с небольшим количеством остаточного стекла, но без пустот и микротрещин. В основе направленной кристаллизации лежит эффективное зародышеобразование и дальнейший рост кристаллов [1, 2]. Особенностью технологии стеклокристаллических материалов является дополнительная термическая обработка стекла и выделение кристаллических фаз с размером кристаллов от нанометровых (≥ 10 нм) до микрометровых размеров ($\sim 2-3$ мкм), практически одинаковых по размерам и беспорядочно распределенных в остаточной стеклообразной матрице. Прозрачные стеклокерамические материалы, отличаются малым рассеянием света, высокой химической и термической устойчивостью.

Основой многих бесщелочных алюмосиликатных ситаллов (кордиеритовых, анортитовых, муллитовых и др.) являются стекла, содержащие помимо основных стеклообразователей, оксиды, и в ряде случаев, фториды металлов (Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Pb, Ti, Zr и т.д.) [3-5]. Высокими физико-механическими, оптическими характеристиками отличаются стеклокристаллы на основе системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Перспективным направлением является создание прозрачных наностеклокристаллических материалов на основе стекол, допированных редкоземельными элементами, люминесцентных материалов.

Целью данной работы является изучение части диаграммы состояния системы $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ по разрезу с постоянным содержанием MgAl_2O_4 28,6 мол.%, процессов кристаллизации стекол, расположенных в области, в составах которых SiO_2 замещен эквимольным количеством B_2O_3 до 40,0 мол.%. Исследованы последовательность и характер кристаллизации одностадийной термообработкой стекол, условия фазового разделения, зависимости термических свойств и микротвердости стеклокристаллов от состава.

Методы исследования.

Синтез стекол производился в корундовых тиглях в электрической печи в атмосфере воздуха при температурах 1400-1450 °C в течение 60 мин из химически чистых реактивов MgCO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, H_3BO_3 и SiO_2 . В качестве плавни и иницирования кристаллизации в состав стекол дополнительно вводили фторид MgF_2 до 5,0 %. Расплав выливался на холодную стальную плиту. Область метастабильной ликвации определялась по значению температур образования опалесценции. При вязкости стекол $\sim 10^7 \text{ Па}\cdot\text{с}$ появление опалесценции и разделение фаз происходят при ~ 30 -минутной выдержке. Дифференциально-термический анализ (ДТА) стекол производился в платиновом тигле на дериватографе Q-1500 (эталон Al_2O_3), скорость нагрева – 15°мин^{-1} . Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) и температура стеклования (t_g) стекол измерялись на dilatометре ДКВ-4 при скорости нагрева $\sim 5^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$, точность определения – $\Delta\alpha \pm 3,0 \cdot 10^{-7}^\circ\text{C}^{-1}$. Микротвердость определялась методом вдавливания алмазной пирамиды Виккерса (136°) в полированную поверхность ситалла на приборе ПМТ-3М. Электронно-микроскопические исследования проводились на сканирующем электронном микроскопе (SEM) Prisma E (Thermo Fisher Scientific). Рентгенофазовый анализ принудительно кристаллизованных стекол проводился на дифрактометре URD 63 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения и никелевого фильтра, скорость регистрации составляла $2^\circ/\text{мин}$.

Экспериментальная часть.

Стекла в изученной системе $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ образуются в области высокого содержания SiO_2 и B_2O_3 , которая расположена между псевдобинарными системами $(\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3)\text{-B}_2\text{O}_3$ и $(\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3)\text{-SiO}_2$ концентрационного треугольника [6]. Особенностью боросиликатных и алюмоборосиликатных систем является наличие метастабильной ликвации. В системах с двумя стеклообразователями, содержащих двух- и трехвалентные модификаторы, состав одной фазы остается близким к исходным стеклообразователям [7]. Следует также отметить, что при высоком содержании Al_2O_3 склонность к фазовому разделению системы уменьшается и тетраэдры AlO_4 входят в каркас стекла как стеклообразователи [8]. Прозрачные стекла в псевдобинарных системах образуются при содержании до 78,3 мол.% SiO_2 и до 79,2 мол.% B_2O_3 . Непрерывность и расширение области стеклообразования прозрачных стекол в псевдотройной системе объясняются совместным введением стеклообразующего и модифицирующего оксидов Al_2O_3 и MgO , что создает условия для донорно-акцепторных взаимодействий и перехода катионов алюминия и бора в четырёхкоординированное состояние. Совместное

образование, помимо алюминатных комплексов $[\text{AlO}_4]^{2-}\text{Mg}^{2+}$, в структуре силикатного стекла, боратных комплексов $[\text{BO}_4]^{2-}\text{Mg}^{2+}$ с катионом Mg^{2+} , способствует построению боратных, алюминатных и силикатных групп единого пространственного каркаса, увеличивающий область образования стекол при тех же условиях охлаждения расплавов [7, 8].

На рис. 1.а и 1.б приведены часть диаграммы стеклообразования и плавкости системы $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\text{--}2(\text{MgO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3)5\text{B}_2\text{O}_3$ с метастабильной областью расслаивания и твердых растворов по разрезу с постоянным содержанием MgAl_2O_4 28,6 мол. %.

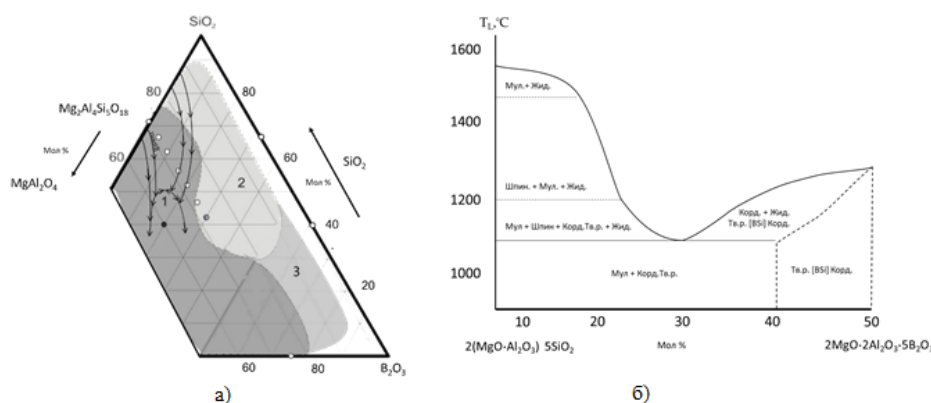


Рис.1. Диаграммы области стеклообразования (а) и плавкости (б) системы $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\text{--}2(\text{MgO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3)5\text{B}_2\text{O}_3$ с метастабильной областью расслаивания и твердых растворов (разрез с постоянным содержанием MgAl_2O_4 28.6 мол. %).

Из рис.1 видно, что прозрачные стекла в псевдобинарных системах образуются при SiO_2 и $\text{MgO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\text{--}5\text{B}_2\text{O}_3$ области стеклообразования ограничены при содержания $\text{MgO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 58.0 мол. % и 63,0 мол. % соответственно. В псевдобинарной системе $\text{SiO}_2\text{--MgO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ образуется только одно соединение – кордиерит $2\text{MgO}_2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$, плавящийся инконгруэнтно при 1545 °C, разлагаясь на расплав и кристаллы муллита. Кордиерит образует несколько полиморфных форм, промежуточных фаз и твердых растворов. В структуре кордиерита три атома алюминия находятся в октаэдрической координации, а четвертый - замещает один атом кремния в кольцевой структуре, образуя AlSi_3O_8 - группы [9]. Состав кордиерита расположен в области стеклообразования, и считается, что изоморфное вхождение алюминия в структуру стекла происходит за счет образования комплексов $[\text{AlO}_4]^{2-}\text{Mg}^{2+}$ [10,11]. Однако, указанное замещение происходит в узких пределах в связи с высокой силой поля катиона магния, препятствующей после определенной концентрации Al_2O_3 реализации тетраэдрической коор-

динации алюминия. Стеклообразование в системе $\text{SiO}_2\text{-MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ прекращается из-за резкого повышения температуры ликвидуса системы до 1560°C .

Как видно из рис. 1.б, при введении B_2O_3 в исходную систему, наблюдается снижение температуры ликвидуса системы до 1100°C с образованием эвтектики. В области низких температур доэвтектического состава выявлено образование метастабильной области расслаивания, о чем свидетельствует S-образная форма изменения кривой температуры ликвидуса. Область метастабильной ликвации расположена в подсолидусной области системы в пределах составов, содержащих от 7,5 до 30 *мол.%* алюмобората и имеет верхнюю критическую точку при $\sim 1055^\circ\text{C}$. В ранних исследованиях выявлено, что области составов до 5,0 *мол.%* $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{B}_{10}\text{O}_{23}$ выше 1420°C сосуществуют расплав и муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, ниже - в широком интервале температур ($1420\text{-}1150^\circ\text{C}$) и составов (до ~ 15 *мол.%* $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{B}_{10}\text{O}_{23}$), расплав находится в равновесии с двумя кристаллическими фазами: $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ и $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$. Вблизи линии солидуса в метастабильном равновесии находятся три кристаллические фазы и расплав, при полной кристаллизации которого выделяются муллит и твердые растворы коордиерита. При исследовании кристаллизации расплавов после эвтектической точки, выявлено образование области твердых растворов. В этой области растворимость боратной и силикатной составляющих системы ограничена содержанием $2(\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3)5\text{B}_2\text{O}_3$ от 30 до 50 *мол.%*. По-видимому, дополнительное введение MgF_2 и образование концевых связей в структуре стекла способствуют координационным переходам бора. Таким образом, можно предположить, что выделившийся твердый раствор с увеличением концентрации боратных группировок может иметь различные степени упорядоченности и температуры перекристаллизации.

Известно, что предкристаллизационное метастабильное фазовое разделение переохлажденного стеклообразующего расплава, которое наблюдается в изученной системе способствует образованию границ раздела фаз и выделению наноразмерных кристаллов. Равномерность распределения кристаллов, их количество и размеры в стекле зависит от скорости охлаждения расплава и температуры вторичной термообработки. При низких температурах высокая вязкость расплава и недостаточно интенсивное перемещение замедляют образование новой кристаллической фазы то же самое проявляется при исследовании температурного коэффициента термического расширения (ТКЛР) стеклокристаллов и температуры начала деформации, где наблюдается практически неизменность значений термического расширения до $800\text{-}900^\circ\text{C}$, несмотря на повышение температуры деформации остаточного стекла с повышением температуры (рис.2 а).

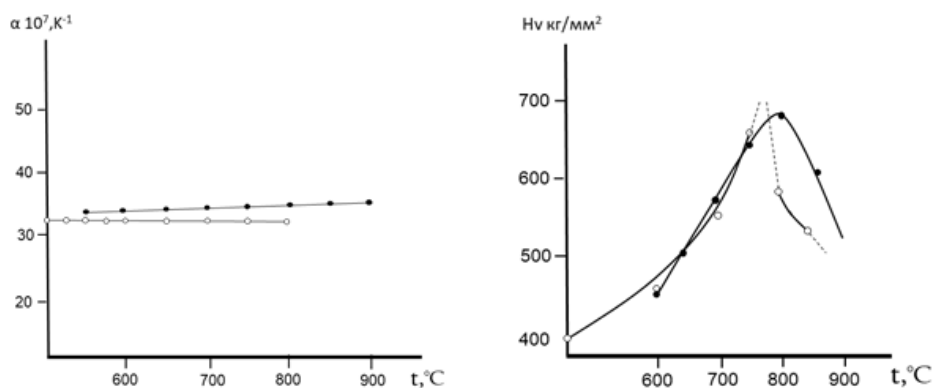


Рис 2. а - зависимость ТКЛР ситаллов от температуры термообработки:
б- зависимость микротвердости ситаллов от температуры термообработки стекол

Изменение значения микротвердости прозрачных ситаллов при различных температурах обработки связано с уменьшением микротвердости до появления опалесценции в стеклах (850-900 $^{\circ}C$) (рис. 2.б). При повышении температуры наблюдается резкое увеличение размера выделяющихся кристаллов и глушение стекол. Оптимальная температура термообработки для получения необходимой структуры стеклокристалла можно определить экстраполяцией вверх идущих кривых значений микротвердости. Используя результаты исследования микротвердости ситаллов на стадии образования определенного количества центров кристаллизации и соотношения необходимых фаз в области низких температур, можно предложить способ определения оптимальной температуры термообработки для ситаллизации стекол.

Электронномикроспические исследования закаленных стекол (скорость охлаждения расплава $\leq 10 K/c$) различных участков образцов показали, что каплеобразная фаза с размерами капель 30-40 нм равномерно распределена в матричной фазе стекла, а более развитые кристаллы равномерно распределены на поверхности стекла.

Для получения стеклокристаллических материалов с определенными свойствами исходные стекла были подвергнуты тепловой обработке при температуре стеклования, определенной методом дифференциально-термического анализа (ДТА), в интервале температур 500-900 $^{\circ}C$ в течение 120 мин.

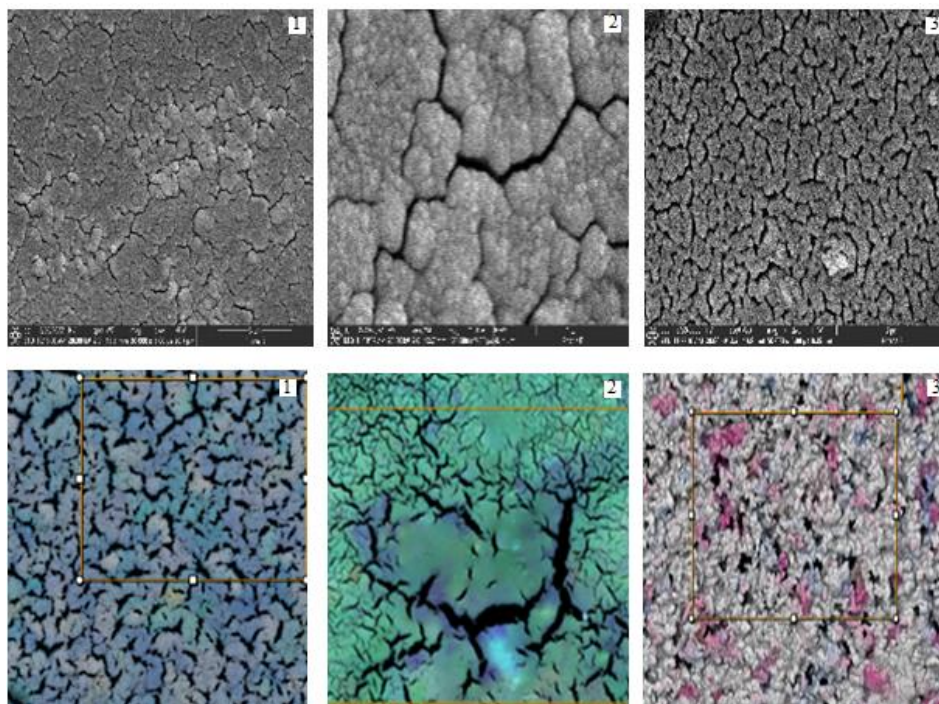


Рис.3 Микроструктура термообработанных стекол при температурах:.,
1-600 °C, 2-700 °C, 3-800 °C (выдержка 2 ч)

Из представленных микроскопических снимков видно, что при низкотемпературной термообработке стекла образуются термодинамически выгодные условия для образования большого количества нанокристаллов. Размеры кристаллов изменяются от 50-100 нм. Так же видно, что на поверхности стекла образуются более развитые кристаллы, которые равномерно распределены по всей площади поверхности. Учитывая, что структурообразующие группы наноразмерных кристаллов и матричного стекла близки, следовательно, в образовавшейся гетерогенной системе не образуется резкой границы разделения двух фаз. Следовательно, остаточная стеклофаза является непрерывной фазой и предопределяет изменения термических и оптических свойств прозрачных ситаллов.

Выводы. Таким образом, исследованием системы $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 - 2(\text{MgOAl}_2\text{O}_3)5\text{B}_2\text{O}_3$ с метастабильной областью расслаивания по разрезу с постоянным содержанием MgAl_2O_4 28,6 мол.%. и управляя процессом кристаллизации магнийсодержащих алюмоборосиликатных стекол на стадии образования наноразмерных кристаллов и температурно - временными параметрами термообработки получены прозрачные термостойкие стеклокристаллические материалы с низкими значениями ТКЛР (34 - 40)·10⁻⁷К⁻¹ микротвердостью

600-650 кДж/м^2 . Результаты исследования могут быть важны при создании новых материалов для электронной оптики, а также люминофоров и широкополосных датчиков излучения.

MgO/MgF₂-B₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ԹԱՓԱՆՑԻԿ ՄԻՏԱԼՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶ ԵՎ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

Ջ.Ր. ԵԳԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են MgAl₂O₄-B₂O₃-SiO₂ համակարգի ֆազային դիագրամի մի մասը՝ 28,6 մոլ.% MgAl₂O₄ հաստատուն պարունակությամբ կտրվածքի երկայնքով, այդ տիրույթի գտնվող ապակիների բյուրեղացման պրոցեսները, որոնց բաղադրություններում SiO₂ փոխարինվում է B₂O₃-ի համարժեք քանակով, իսկ բյուրեղացման պրոցեսի ակտիվացման համար ապակու ապակում մինչև 5% MgO փոխարինվել է MgF₂-ով: Ուսումնասիրվել են ապակիների միաստիճանային ջերմային մշակմամբ բյուրեղացման ընթացքն ու բնույթը, ֆազային բաժանման պայմանները, բաղադրությունից կախված ապակեբյուրեղների ջերմային հատկությունների և միկրոկարծրության կախվածությունը: Պարզվել է, որ բարձր միկրոկարծրությամբ ($H_v \geq 720$ կգ/մմ²) և ցածր ջերմային ընդարձակմամբ ($35-40 \cdot 10^{-7} K^{-1}$) և թափանցիկ ապակեբյուրեղներ կարելի է ստանալ ապակու փոխակերպման ջերմաստիճանային միջակայքում միաստիճանային ջերմային մշակմամբ:

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF TRANSPARENT SITALS OF THE MgO/MgF₂-B₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ SYSTEM

J.R. YEGANYAN

Institute of General and Inorganic Chemistry named after M.G. Manvelyan NAS RA
Armenia, 0051, Yerevan, st. Argutyan, 2 per., building 10
E-mail: julia.yeganyan@gmail.com

The areas and features of glass formation, and part of the phase diagram of the pseudoternary system MgAl₂O₄-B₂O₃-SiO₂ along the section with a constant content of MgAl₂O₄ 28.6 mol%, the glasses crystallization processes are located in this region, in the compositions of which SiO₂ is replaced by an equimolar amount of B₂O₃, and for initiation during the glass crystallization process, up to 5% MgO was partially replaced by MgF₂. The areas of glass formation, the sequence and nature of glass crystallization, the conditions of phase separation, the dependence of the thermal properties and microhardness of glass crystals have been studied. It has been revealed that transparent glass crystals with high microhardness ($H_v \geq 720$ kg/mm²) and low thermal expansion ($35-40 \cdot 10^{-7} K^{-1}$) can be obtained by one-stage heat treatment in the temperature range of glass transformation.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Саркисов П.Д., Михайленко Н.Ю., Орлова Л.А. - Стеклокристаллические материалы в структуре современного материаловедения// Стекло и керамика, 2003, № 9, с. 8-13 [Russ. Glass and Ceramics, Int. Ed, 2003, 60, с. 261-265].
- [2] Montazerian, M.; Singh, S.P.; Zanotto, E.D. - An analysis of glass-ceramic research and commercialization // Am. Ceram. Soc. Bull., 2015, 94, pp. 30–35.
- [3] Jing Ren, Xiaosong Lu, Changgui Lin, and R. K. Jain. - Luminescent ion-doped transparent glass ceramics for mid-infrared light sources // Optics Express v., 28, 2020, Issue 15, pp. 21522-21548.
- [4] Yin Cheng, Hanning Xiao, Chen Shuguang, Bingzhong Tang - Structure and crystallization of B₂O₃–Al₂O₃–SiO₂ glasses// Physica B: Condensed Matter, v. 404, Issues 8–11, 2009, pp 1230-1234.
- [5] Евстропьев С.К., Столярова В.Л., Князян Н.Б., Манукян Г.Г., Шашкин А.В. - Структурное конструирование Eu²⁺ - содержащих стекол и ситаллов на основе системы BaO–ZrO₂–SiO₂–MgF₂ для светодиодной техники // “Доклады РАН”, т. 512, 2023, с. 101–106.
- [6] Yeganyan J.R. - Physico-chemical properties and structural transformations in the synthesis of boroalumosilicate glass-crystal materials// JCCE, 2021. №1, pp. 3-8
- [7] Князян Н.Б. - Влияние предкристаллизационного фазового разделения алюмосиликатных стекол на свойства прозрачной стеклокерамики// Химия и материаловедение: Труды Кольского научного центра, 2018 (9), ч. 2, с. 48-53.
- [8] Yeganyan J.R., Knyazyan N.B. - Obtaining Nanostructured Materials Based On Segregating Aluminoborosilicate System // Applied Nanotechnology and Nanotoxicology (Ant-2019), International School-Conference. Sochi. 2019, pp. 32-33 III International School-Conference “Applied Nanotechnology and Nanotoxicology” (ANT-2019), Sochi, Russia, October 11-13, 2019, pp. 32-34
- [9] Shamsudin Z., Hodzic A., Soutis C., Hand R.J., Hayes S.A., Bond I.P. - Characterization of Thermo-mechanical Properties of MgO–Al₂O₃–SiO₂ Glass Ceramic with Different Heat Treatment Temperatures // J. Mater. Sci., 2011, v. 46, № 17, pp. 5822–5829
- [10] Еганян Дж.Р., Князян Н.Б.- Теплофизические свойства стеклокристаллического материала в зависимости от относительного содержания фаз // Вестник НПУА. Химические и природоохранные технологии, № 1, 2020, с. 32-42
- [11] Еганян Дж.Р., Кумкумаджян Е.В, Галоян К.К., Гаспарян Л.А. Манукян Г.Г., Князян Н.Б. - Исследование процесса фазового разделения и разработка прозрачных ситаллов на основе фторсодержащих бороалюмосиликатных систем// Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки, 2023, т. 14, № 1, с. 46–51.