

Научная статья
УДК 666.266.6.01
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.008

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ И РАЗРАБОТКА ПРОЗРАЧНЫХ СИТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ БОРОАЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СИСТЕМ

**Джулия Рафаеловна Еганян¹, Елена Викторовна Кумкумаджян², Карине Карленовна Галоян³,
Лусине Альбертовна Гаспарян⁴, Гоарик Габриеловна Манукян⁵, Николай Бабкенович Князян⁶**

^{1–6}Институт общей и неорганической химии имени М. Г. Манвеляна Национальной академии наук
Армении, Ереван, Армения

¹julia.yeganyan@gmail.com

²yelena.kumkumajyan53@gmail.com

³kkgaloyan1954@mail.ru

⁴lagasparyan@list.ru

⁵gmanukyan@sci.am, <https://orcid.org/0000-0001-8993-0471>

⁶knigo51@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9500-0588>

Аннотация

Исследованы процессы кристаллизации стекол для получения прозрачных ситаллов на основе фторсодержащих бороалюмосиликатных систем. Определена область составов по разрезу системы $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ — $2(\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)5\text{B}_2\text{O}_3$ (содержание $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ — 28,6 мол. %), в которой возможно получение прозрачных ситаллов с требуемыми физико-химическими характеристиками одноступенчатым режимом термообработки стекол.

Ключевые слова:

прозрачные ситаллы, стеклообразование, фазовое разделение, нанокристаллы, микротвердость, термическое расширение, вязкость

Для цитирования:

Исследование процесса фазового разделения и разработка прозрачных ситаллов на основе фторсодержащих бороалюмосиликатных систем / Д. Р. Еганян [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 46–51. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.008

Original article

STUDY OF THE PHASE SEPARATION PROCESS AND DEVELOPMENT OF TRANSPARENT GLASS-CERAMICS BASED ON FLUORINE-CONTAINING BORON-ALUMINOSILICATE SYSTEMS

**Julia R. Yeganyan¹, Yelena V. Kumkumajyan², Lusine A. Gasparyan³, Karine K. Galoyan⁴,
Goharik G. Manukyan⁵, Nikolay B. Knyazyan⁶**

^{1–6}M. G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry off the National Academy of Sciences
of Armenia, Yerevan, Republic of Armenia

¹julia.yeganyan@gmail.com

²yelena.kumkumajyan53@gmail.com

³kkgaloyan1954@mail.ru

⁴lagasparyan@list.ru

⁵gmanukyan@sci.am, <https://orcid.org/0000-0001-8993-0471>

⁶knigo51@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9500-0588>

Abstract

The processes of crystallization of glasses to obtain transparent glass-ceramics based on fluorine-containing boron-aluminosilicate systems have been studied. The range of compositions along the section of the $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ — $2(\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)5\text{B}_2\text{O}_3$ system ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ content is 28.6 mol. %) is determined in which it is possible to obtain transparent glass-ceramics with the required physicochemical characteristics with single-stage heat treatment of glasses.

Keywords:

transparent glass-ceramics, glass formation, phase separation, nanocrystals, microhardness, thermal expansion, viscosity

For citation:

Study of the phase separation process and development of transparent glass-ceramics based on fluorine-containing boron-aluminosilicate systems / Ju. R. Yeganyan [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 46–51. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.008

Введение

Возможность получения прозрачных ситаллов с низкими значениями термического расширения на основе стекол алюмоборосиликатных систем, содержащих фториды, связывается с их микроликвационной структурой, способствующей получению мелкозернистой ситалловой структуры [1–6].

Особенностью прозрачных ситаллов является близость значений структурных параметров, термических свойств, показателей преломления остаточной прозрачной стеклофазы и наноразмерных кристаллов, выделяющиеся при низкотемпературной термообработке стекла. Такое сочетание свойств стекла и кристалла способствует малому рассеянию и отражению света в стеклокристаллическом материале [7].

Целью данной работы является изучение процессов кристаллизации стекол кордиеритового состава, в которых оксид алюминия Al_2O_3 замещен эквимольным количеством B_2O_3 . Кристаллизация проведена одноступенчатым режимом термообработки стекол в области температур от 500 до 800 °С. Выявлена последовательность и характер кристаллизации стекол, условия фазового разделения, термические свойства стекол и стеклокристаллических материалов системы $(\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Результаты

При исследовании процессов стеклообразования установлено, что стекла образуются в области высокого содержания SiO_2 , 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 [8]. Прозрачные стекла в псевдобинарных системах получают при содержании до 38 мол. % $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (для силикатной системы) и до 52 мол. % $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (для боратной системы). Непрерывность и расширение области стеклообразования прозрачных стекол в псевдотройной системе объясняются совместным введением Al_2O_3 , B_2O_3 и MgO , создающих необходимые условия для координационных переходов алюминия и бора. Возможность образования помимо алюминатных комплексов $[\text{AlO}_4]_2\text{-Mg}^{2+}$ в структуре силикатного стекла боратных комплексов $[\text{BO}_4]_2\text{-Mg}^{2+}$ с высокой ионной связью с катионом Mg^{2+} способствует построению боратных, алюминатных и силикатных групп единого пространственного каркаса, увеличивающего область образования стекол при тех же условиях охлаждения расплавов [7, 8]. Для синтеза стеклокристаллических материалов с заданными свойствами исходные стекла были подвергнуты тепловой обработке в области $T_g\text{-}T_f$, определенной методом дифференциально-термического анализа. Кристаллизация стекол проведена в изотермических условиях в течение 120 мин. Исследовалась однократная ступенчатая кристаллизация стекол составов, содержащих (мас. %): MgO — 13,4; Al_2O_3 — 34; SiO_2 — 29,9÷35,1; B_2O_3 — 17,42÷23,04; MgF_2 ; CaF_2 — 1.

На рисунке 1 приведены электронно-микроскопические снимки одноступенчатой тепловой обработки стекол при температурах от 550, 600, 700 и 800 °С.

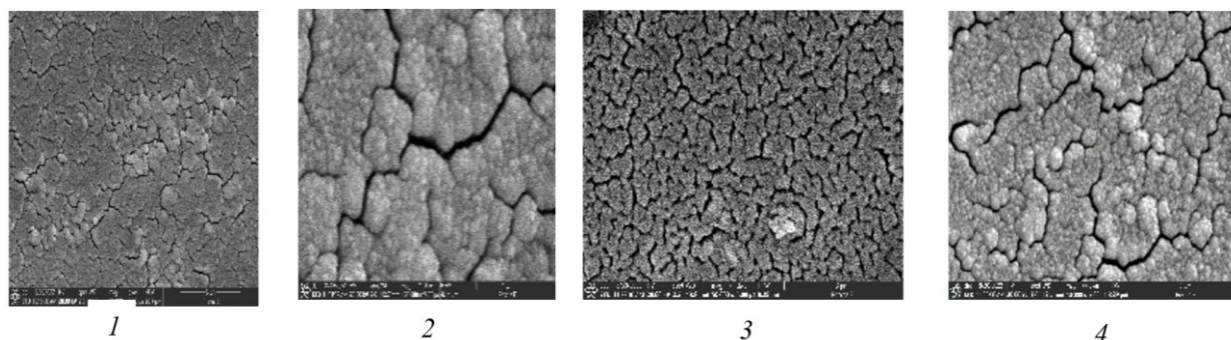


Рис. 1. Микроструктура термообработанных стекол при температурах (°С):
1 — 550; 2 — 600; 3 — 700; 4 — 800 (выдержка 2 ч)

Как видно из представленных микроскопических снимков исследованных стекол, при низкотемпературной термообработке стекла образуются термодинамически выгодные условия для образования большого количества нанокристаллов (см. рис. 1). Размеры кристаллов доходят

от 50–100 нм. Одновременно видно, что на поверхности стекла образуются более развитые кристаллы, которые равномерно распределены по всей площади. Отметим, что на снимках видно образование сферолитов, которые препятствуют дальнейшему росту кристаллов при изученных нами температурах. 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 механических свойств прозрачных ситаллов.

Для получения однородной мелкокристаллической структуры ситалла в стекле необходимо создать высокую концентрацию по объему равномерно распределенных кристаллических зародышей — $(10^{12}–10^{15})/\text{см}^3$. Очевидно, что предкристаллизационное метастабильное фазовое разделение переохлажденного расплава (стекла), которое наблюдается в изученной системе, будет способствовать образованию границ раздела фаз и выделению наноразмерных кристаллов. Равномерность распределения кристаллов, их количество и размеры в стекле зависят от скорости охлаждения расплава и скорости диффузий ионов. При низких температурах высокая вязкость расплава и недостаточно интенсивное перемещение замедляют образование новой кристаллической фазы.

В таблице приведены составы выделившихся кристаллов при термической обработке 600 и 800 °С.

Составы выделившихся кристаллов

Element	Atomic, %	Weight, %
600 °C		
O	41,3	29,9
B	4,8	2,4
Al	18,9	23,1
Si	35,0	44,6
800 °C		
O	66,8	55,3
Mg	4,5	5,7
B	2,4	1,3
Al	9,3	13,0
Si	17,0	24,7

Расчеты состава выделившихся кристаллов, сделанные на основе данных спектрального анализа (см. таблицу), показали, что в основном выделяется муллит в виде твердого раствора, содержащий B_2O_3 и кристаллы высокотемпературного кварца. Полученные данные совпадают с результатами исследований, приведенными на диаграмме состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ [9].

Рентгенофазовым анализом закристаллизованных стекол при температурах 1100–1200 °С выявлено образование муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, сапфирина $4\text{MgO}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ и шпинели $\text{MgO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Учитывая особенности структур кольцевых силикатов и присутствие бора в продуктах кристаллизации стекол, не исключена возможность вхождения борокислородных групп в каркас алюмосиликатов [10].

Особенности изменения структуры исходного стекла при термической обработке проявляются также на кривой зависимости ТКЛР прозрачного ситалла от температуры изотермической термообработки образцов.

Прямолинейная зависимость ТКЛР ситаллов, полученных в температурном интервале 500–800 °С (рис. 2, а), несмотря на повышение температуры деформации остаточной стеклофазы в ситалле, объясняется образованием структурных мотивов, в которых ионы алюминия замещаются ионами бора.

Изменение микротвердости прозрачных ситаллов при различных температурах обработки имеет особый вид, связанный с уменьшением микротвердости до появления опалесценции в стеклах (850–900 °С) (см. рис. 2, б). Прочность поверхности ситаллов непрерывно возрастает с повышением температуры до ~ 780 °С. Дальнейшее повышение температуры термообработки до 850 °С приводит к понижению значений микротвердости образцов. Далее наблюдается резкое увеличение концентрации кристаллической фазы и глушение стекол. Оптимальную температуру термообработки для получения необходимой структуры ситалла можно определить экстраполяцией кривых микротвердости.

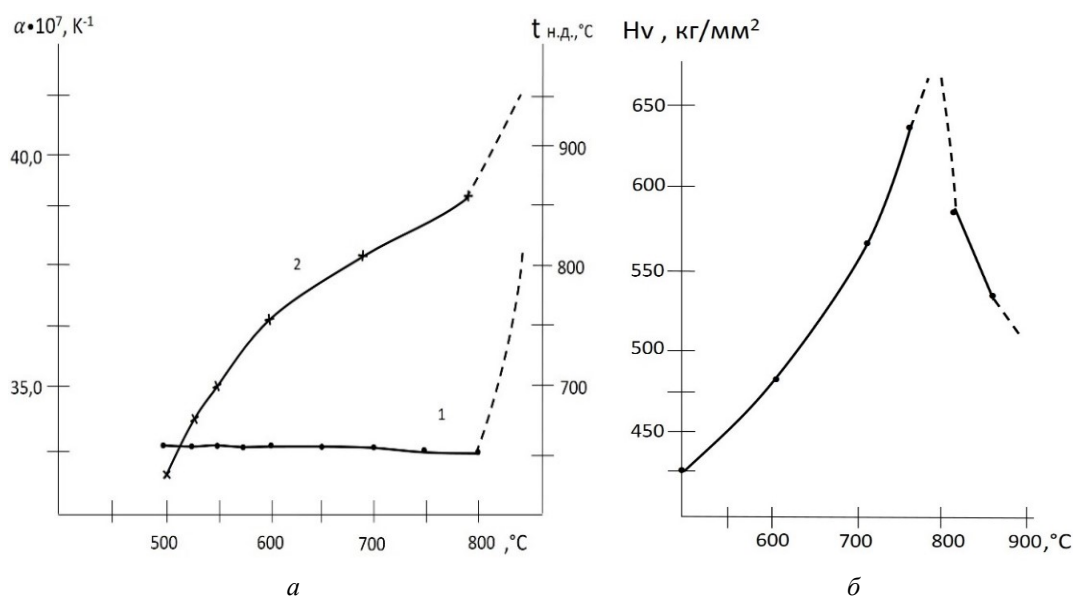


Рис. 2. Зависимость ТКЛР стекол, ситаллов и начала деформации от температуры термообработки (а); зависимость микротвердости ситаллов от температуры термообработки стекла (б)

Процесс зарождения кристаллов в прозрачном ситалле исследован изменением вязкости образцов в статическом режиме термообработки в интервале 550–850 °C в течение 120 мин. Известно, что ход кривой вязкости стеклообразующего расплава от температуры располагается ниже кривой кристаллизующего расплава того же состава. В ряде случаев кристаллизация начинается даже вблизи температуры ликвидуса. На рис. 3 приведены кривые зависимости вязкости от температуры стекла, термообработанного при различных температурах. По характеру вязкого течения термообработанные стекла ведут себя как структурированные расплавы, что проявляется на зависимостях вязкости от температуры замедленным снижением значений вязкости и появлением изгиба кривой в области 650–700 °C,

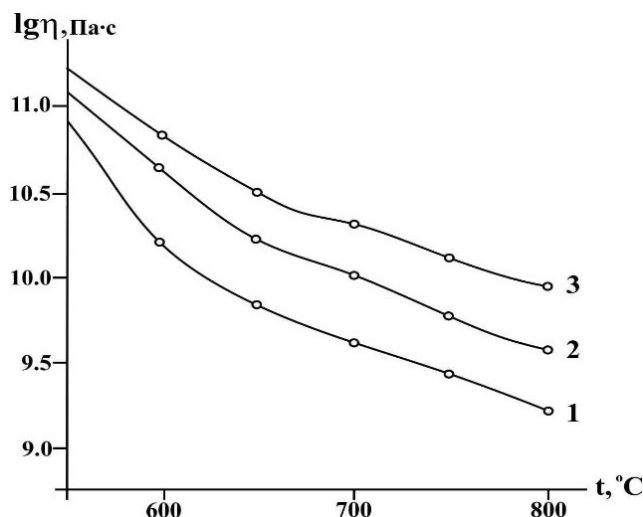


Рис. 3. Зависимость вязкости от температуры стекла, термообработанного:
1 — при 500 °C; 2 — при 600 °C; 3 — при 700 °C

Образование изломов в области размягчения стекол и необычный ход изменения вязкости связываются нами с процессами наноструктурирования исходного стекла и образования гетерогенной системы.

Выводы

Таким образом, управляя процессом кристаллизации магнийсодержащих алюмоборосиликатных стекол нестехиометрического состава с микроликвационной структурой на стадии образования наноразмерных кристаллов и температурно-временными параметрами термообработки, получены прозрачные стеклокристаллические материалы с ТКЛР $(34-40) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ и микротвердостью 600–650 кг/мм².

Список источников

1. Саркисов П. Д., Гращенков Д. В., Орлова Л. А., Уварова Н. Е., Попович Н. В. Современные достижения в области создания высокотемпературных радиопрозрачных материалов // Техника и технология силикатов. 2009. № 1. С. 1–10.
2. 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.
3. Мананков А. В., Гасанова Э. Р. Исследование зависимости физико-химических и теплофизических свойств стеклокристаллических материалов от их состава // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2018. Т. 20, № 1. С. 175–186.
4. Меликсетян Л. Е., Кумкумаджян Е. В., Манукян Г. Г., Князян Н. Б. Исследование процесса кристаллизации стекол системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ для синтеза кордиеритовых стекол // Химия и материаловедение: Труды Кольского научного центра. Апатиты. 2015. С. 112–116.
5. Shamsudin Z., Hodzic A., Soutis C., Hand R.J., Hayes S.A., Bond I.P. Characterization of Thermo-mechanical Properties of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Glass Ceramic with Different Heat Treatment Temperatures // Journal of Materials Science. 2011. V. 46, № 17. P. 5822–5829.
6. Yeganyan J. R., Knyazyan N. B. Obtaining Nanostructured Materials Based On Segregating Aluminoborosilicate System // Applied Nanotechnology and Nanotoxicology (Ant-2019). III International School-Conference (Sochi, Russia, 11–13 October, 2019). P. 32–34.
7. Yeganyan J. R. Physico-Chemical properties and structural transformations in the synthesis of boroalumosilicate glass-crystal materials // Journal of Chemistry and Chemical Engineering. 2021. № 1. P. 3–8.
8. Еганян Дж. Р., Князян Н. Б., Теплофизические свойства стеклокристаллического материала в зависимости от относительного содержания фаз. // Вестник НПУА. Химические и природоохранные технологии. 2020. № 1. С. 32–42.
9. Mao H., Selleby M., Sundman B. Phase Equilibria and Thermodynamics in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ System—Modeling of Mullite and Liquid // J. Am. ceram. soc., 2005. 88 (9). P. 2544–2551.
10. Берри Л., Мейсон Б., Дитрих Р. Минерология. Теоретические основы. описание минералов. Диагностические таблицы. Пер. с англ. М.: Мир, 1987. 592 с.

References

1. Sarkisov P. D., Grashchenkov D. V., Orlova L. A., Uvarova N. E., Popovich N. V. Sovremennyye dostizheniya v oblasti sozdaniya vysokotemperaturnykh radioprozrachnykh materialov [Modern achievements in the field of creating high-temperature radiotransparent materials]. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov* [Journal of Technique and Technology of Silicates], 2009, vol. 16, no. 1, pp. 2–10. (In Russ.).
2. Knyazyan N. B. Vliyaniye predkristallizatsionnogo fazovogo razdeleniya alyumosilikatnykh stekol na svoystva prozrachnoy steklokeramiki. [Influence of pre-crystallization phase separation of aluminosilicate glasses on the properties of transparent glass ceramics]. *Khimiya i materialovedeniye: Trudy Kol'skogo nauchnogo tsentra* [Chemistry and Materials Science: Proceedings of the Kola Science Center], 2018, part 2, pp. 48–53. (In Russ.).
3. Manankov A. V., Gasanova E. R. Issledovanie zavisimosti fiziko-khimicheskikh i teplofizicheskikh svoystv steklokristallicheskh materialov ot ikh sostava [Study of dependence of physicochemical and thermophysical properties of glass-ceramic materials on their composition]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta* [Bulletin of the Tomsk State University of Architecture and Building], 2018, vol. 20, no. 1, pp. 175–186. (In Russ.).
4. Meliksetjan L. E., Kumkumadzhan E. V., Manukjan G. G., Knjazjan N. B. Issledovanie processa kristallizatsii stekol sistemy $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ dlja sinteza kordieritovykh stekol [The investigation of devitrification process of the $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system for the cordierite glass synthesis]. *Himija i materialovedenie: Trudy Kol'skogo nauchnogo centra* [Chemistry and Materials Science: Proceedings of the Kola Science Center]. Apatity, 2015, pp. 112–116. (In Russ.).

5. 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. *Journal of Materials Science*, 2011, vol. 46, no. 17, pp. 5822–5829.
6. Yeganyan J. R., Knyazyan N. B. Obtaining Nanostructured Materials Based On Segregating Aluminoborosilicate System. *Applied Nanotechnology and Nanotoxicology (Ant-2019). III International School-Conference* (Sochi, Russia, 11–13 October, 2019), pp. 32–34.
7. Yeganyan J. R. Physico-Chemical properties and structural transformations in the synthesis of boroalumosilicate glass-crystal materials. *Journal of Chemistry and chemical engineering*, 2021, no. 1, pp. 3–8.
8. Eganjan Dzh. P., Knjazjan N. B., Teplofizicheskie svoystva steklokristallicheskogo materiala v zavisimosti ot odnositel'nogo soderzhaniya faz [Thermophysical properties of glass crystalline material depending on the relative content of phases]. *Vestnik NPUA. Himicheskie i prirodoohrannye tehnologii* [Proceedings of state engineering university of Armenia, series Chemical and Environmental Technologies], 2020, no. 1, pp. 32–42. (In Russ.).
9. Mao H., Selleby M., Sundman B. Phase Equilibria and Thermodynamics in the Al₂O₃–SiO₂ System—Modeling of Mullite and Liquid. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, 88 (9), pp. 2544–2551.
10. Beri L., Mejson B., Ditrikh R. Mineralogiya: *Teoreticheskie Osnovy. Opisanie Mineralov. Diagnosticheskie tablitsy* [Mineralogy: Theoretical basis. Description of minerals. Diagnostic tables]. Moscow, Mir, 1987, p. 592. (In Russ.).

Информация об авторах

Дж. Р. Еганян — аспирант;

Е. В. Кумкумаджян — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;

Л. А. Гаспарян — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;

К. К. Галоян — научный сотрудник;

Г. Г. Манукян — кандидат технических наук, ученый секретарь;

Н. Б. Князян — доктор технических наук, заместитель директора по науке.

Information about the authors

Ju. R. Yeganyan — Graduate Student;

E. V. Kumkumajyan — PhD (Chemistry), Senior Researcher;

L. A. Gasparyan — PhD (Engineering), Senior Researcher;

K. K. Galoyan — Researcher;

G. G. Manukyan — PhD (Engineering), Scientific Secretary;

N. B. Knyazyan — Dr. Sc. (Engineering), Deputy Director for science.

Статья поступила в редакцию 17.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 17.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.