

УДК 666.19.7

## **СИНТЕЗ КОРДИЕРИТОВЫХ СИТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $MgO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$**

**Л.Е. Меликсетян, Е.В. Кумкумаджян, Н.Б. Князян**

*Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН РА*

Исследован процесс кристаллизации стекол кордиеритового состава, в котором произведена эквимолекулярная замена  $SiO_2$  на  $B_2O_3$ , в интервале температур 800...1200<sup>0</sup>С. Для инициирования процесса кристаллизации стекла использовано совместное влияние  $MgF_2$  и  $TiO_2$ . Выявлено, что кристаллизация стекол протекает в результате образования промежуточных фаз с получением твердых растворов ( $\mu$ -кордиерит), шпинели  $MgO \cdot Al_2O_3$ , сапфирина  $4MgO \cdot 5Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ . Выделение  $\alpha$ -кордиерита наблюдается при температурах термообработки более 900<sup>0</sup>С. В продуктах кристаллизации высокоборных стекол обнаружено выделение твердых растворов X-фазы. Показано, что при совместном присутствии твердых растворов, шпинели и  $\alpha$ -кордиерита в структуре закристаллизованного стекла в качестве основных фаз можно получить ситаллы с температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР), равным  $(12...25) \cdot 10^{-7} / ^\circ C$ .

**Ключевые слова:** стекло, температура ликвидуса, температура стеклования, кристаллизация, ситалл, термическое расширение.

**Введение.** Повышенный интерес к ситаллам кордиеритового состава, вызванный появлением новых областей их применения, связанных с их эксплуатацией при высоких температурах и давлениях, обусловил важность исследований, снижающих температуры варки и термической обработки стекол. Основным требованием, предъявляемым к новым составам и технологиям получения ситаллов, является обеспечение высокой механической прочности, низких значений диэлектрических потерь и термического расширения [1].

Общеизвестно, что между структурами стекла и стеклокристаллического материала есть определенная взаимосвязь, а именно - идентичность структурных единиц и ближний порядок расположения анионов относительно катионов. Состав стекла и его расположение на диаграмме состояния системы во многом обуславливают фазовый состав ситалла и, следовательно, его свойства. Так как стекло является переохлажденным расплавом, то его кристаллизация от низких температур происходит в неравновесных условиях.

Вследствие этого при кристаллизации изначально выделяются кристаллические фазы (называемые метастабильными ввиду их узкого температурного интервала устойчивости), структурно близкие к структуре исходного стекла. Указанные фазовые превращения происходят с преодолением низких энергетических барьеров. Выявлено, что первичной фазой в кордиеритовом стекле при кристаллизации (ситаллизации) являются твердые растворы со структурой высокотемпературного кварца ( $\mu$ -кордиерит). Далее при повышении температуры ситаллизация стекла протекает перекристаллизацией твердых растворов [2]. Ступенчатый механизм процесса, т.е. последовательность реакции, характерен также для твердофазного синтеза кордиерита [3,4].

**Методы исследования.** Исследованы закономерности влияния эквимолекулярной замены  $\text{SiO}_2$  на  $\text{B}_2\text{O}_3$  на процесс кристаллизации и свойства стекол системы  $(\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Исследованию были подвергнуты стекла, составы которых расположены на прямой диаграммы стеклообразования с постоянным содержанием  $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3=1$ . Стекла синтезированы в платинородиевом тигле при температурах  $1500 \dots 1650^\circ\text{C}$  в течение 60 мин из химически чистых реактивов  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и  $\text{SiO}_2$ . Расплав выливался на холодную стальную плиту. В качестве инициирования процесса гетерогенной кристаллизации в состав стекол вводились  $\text{MgF}_2$  и  $\text{TiO}_2$ . На рис. 1а представлены область образования стекол и области стабильной и метастабильной ликваций системы  $(\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Видно, что область метастабильной ликвации увеличивается при введении  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

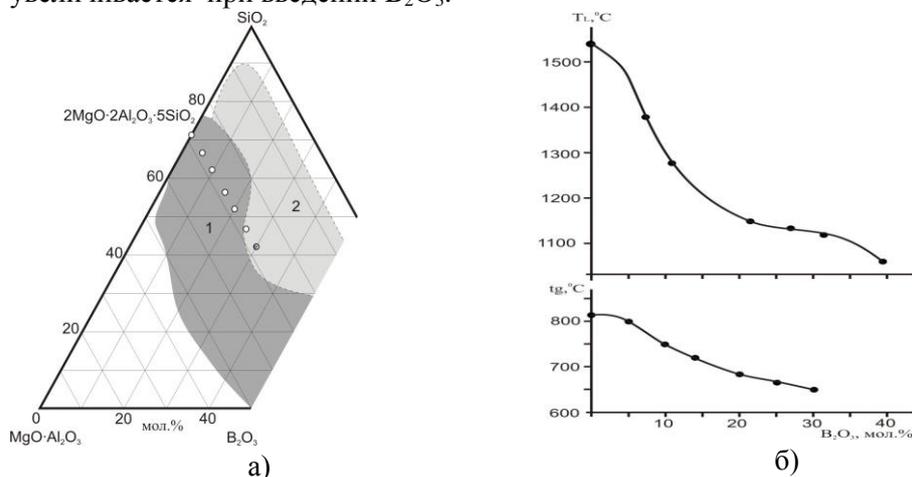


Рис. 1. Области образования прозрачных стекол 1 и метастабильной ликвации 2 (а); изменение температуры ликвидуса системы  $(\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  по разрезу  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3=28,60$  мол% и температуры стеклования стекол от их состава (б)

В псевдобинарной системе  $\text{SiO}_2 - \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  образуется только одно соединение – кордиерит  $2\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ , плавящийся инконгруэнтно при  $1545^\circ\text{C}$ , разлагаясь на расплав и кристаллы муллита. Кордиерит образует несколько полиморфных форм, промежуточных фаз и твердых растворов. Состав кордиерита расположен в области стеклообразования. Считается, что изоморфное вхождение алюминия в структуру стекла происходит за счет образования комплексов  $[\text{AlO}_4]_2\text{Mg}^{2+}$ . Однако указанное замещение наблюдается в узких пределах вследствие высокой силы поля катиона магния, препятствующей после определенной концентрации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  реализации тетраэдрической координации алюминия. При кристаллизации расплава эвтектического состава с температурой ликвидуса  $1445^\circ\text{C}$  ( $\text{SiO}_2$  78,8:  $2\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 = 21,2$ ) выделяются кордиерит, муллит и тридимит [5]. Стеклообразование в системе  $\text{SiO}_2$ - $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  прекращается из-за резкого повышения температуры ликвидуса системы. Характерной особенностью представленной диаграммы является то, что границы области стеклообразования в псевдотройной системе не параллельны концентрационной линии  $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3=1$ , что указывает на изменение структурного положения катионов алюминия и магния при эквимольном замещении  $\text{SiO}_2$  на  $\text{V}_2\text{O}_3$ . Быстрая кристаллизация кордиеритового стекла или близкого к нему состава приводит к образованию метастабильной фазы -  $\alpha$ -кордиерита, которую можно путем дополнительной термообработки перевести в более устойчивое низкотемпературное состояние. При изучении влияния  $\text{V}_2\text{O}_3$  на температуру ликвидуса системы выявлено образование метастабильной области расслаивания, о чем свидетельствует S-образная форма изменения кривой температуры ликвидуса (рис. 1 б). Метастабильное состояние сохраняется до низких температур, о чем свидетельствует смещение границы прозрачных стекол за линию  $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3=1$ .

Известно, что области стабильного или метастабильного существования отдельных кордиеритовых фаз могут изменяться в зависимости от состава. На рис. 2 представлены фазовые превращения при кристаллизации стекол кордиеритового состава, содержащих 10, 20, 30 мол. %  $\text{V}_2\text{O}_3$  вместо  $\text{SiO}_2$ , без предварительной термической обработки. Как видно из рисунков, процесс кристаллизации стекол проходит ступенчато, и последовательность выделения фаз и фазовых переходов для всех стекол одинакова, с той лишь разницей, что во втором и третьем стеклах дополнительно выделяется X-фаза. В качестве первичной кристаллической фазы во всех стеклах выделяется  $\mu$  – кордиерит, и с повышением температуры его количество резко снижается. При термообработке стекол выше  $1100^\circ\text{C}$  интенсивность выделения метастабильного твердого раствора резко снижается, и в продуктах кристаллизации стекла при  $1200^\circ\text{C}$

количество метастабильной фазы и  $\alpha$ - кордиерита соизмеримо. По-видимому, состав твердого раствора обогащается оксидом  $V_2O_3$ , учитывая возможность  $[VO_4]^-_2 Mg^{2+}$  комплексов входить в пространственный алюмосиликатный каркас стекла за счет координационных переходов  $VO_3 \rightarrow VO_4$ . Несмотря на предпочтительность образования алюминий-кислородных тетраэдров, учитывая соотношение радиусов ионов ( $V^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ) и  $O^{2-}$  к величинам, характерным для соответствующих конфигураций групп, рассматриваемых в кристаллохимии, до определенной концентрации  $V_2O_3$  дополнительное введение  $MgF_2$  и образование концевых связей в структуре стекла способствуют координационным переходам бора. Учитывая вышесказанное, можно предположить, что выделившийся твердый раствор с увеличением концентрации боратных группировок может иметь различные степени упорядоченности и температуры перекристаллизации.

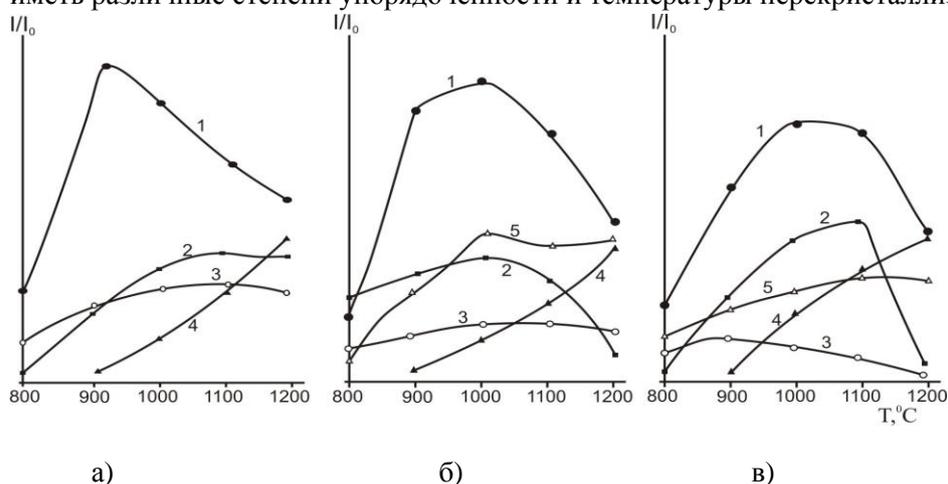


Рис. 2. Кристаллические фазы, образующие при кристаллизации стекол системы  $(MgO \cdot Al_2O_3) - V_2O_3 - SiO_2$  по разрезу  $MgO \cdot Al_2O_3 = 28.60$  мол%:

а - 10, б - 20, в - 30 мол%  $V_2O_3$  (содержание  $TiO_2$  и  $MgF_2$  - 5 мол. %, время выдержки- 2 ч );  
1-  $\mu$ - кордиерит; 2- шпинель  $MgO \cdot Al_2O_3$ ; 3- сапфирин; 4 -  $\alpha$ - кордиерит; 5- X-фаза

Следует отметить, что во многих работах указывается также выделение других метастабильных фаз: силикаты магния, петалитоподобная фаза, которые образуются в результате внедрения групп  $[AlO_4]^-_2 Mg^{2+}$  между слоями твердых растворов на основе  $MgO \cdot SiO_2$  [6]. При низкотемпературной термообработке стекол одновременно с  $\mu$ -кордиеритом выделяются шпинель и кристобалит. При повышении температуры до  $1000^\circ C$  соотношение количества образующихся фаз практически сохраняется. Дальнейшее повышение температуры термообработки приводит к резкому снижению образования

твердого раствора, несмотря на превалирование этой фазы, и интенсивному выделению  $\alpha$ - кордиерита, что количественно соизмеримо с  $\mu$ -кордиеритом. В продуктах кристаллизации стекла, содержащего 20 мол.%  $B_2O_3$ , появляется новая X-фаза, интенсивное выделение которой происходит выше  $900^\circ C$  и остается практически постоянным с дальнейшим повышением температуры обработки (рис. 2 б). Учитывая положение состава стекла на диаграмме стеклообразования изученной системы, можно предположить образование нового твердого раствора на основе твердых растворов высокотемпературного кварца, содержащего боратные комплексы при изоморфном замещении  $2Si^{4+} \rightarrow 2B^{3+} + Mg^{2+}$ . Косвенно об этом указывает тот факт, что значительно уменьшаются интенсивности выделения шпинели  $MgO \cdot Al_2O_3$  и сапфирина  $4MgO \cdot 5Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  (известны также формулы с другим соотношением оксидов). Согласно [7], такой гетеровалентный изоморфизм в структуре  $\mu$ -кордиерита может вызвать сжатие решетки параллельно  $c$ -оси, расширение ее в перпендикулярном направлении и увеличение ТКЛР кристалла.

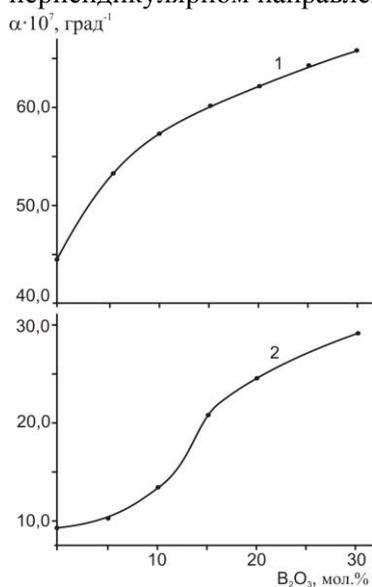


Рис. 3. Зависимости ТКЛР стекол (кр. 1) и ситаллов (кр. 2) (термообработка при  $1000^\circ C$ - 6 ч)

Увеличение концентрации в исходном стекле содержания  $B_2O_3$  проявляется в уменьшении интенсивностей выделения как  $\mu$ -кордиерита, так и X-фазы. Уменьшаются также интенсивности пиков выделившегося сапфирина до практического его отсутствия при температуре  $1200^\circ C$ . При высоких температурах становится крайне малым также содержание шпинели в продуктах кристаллизации стекла. Следовательно, можно предположить, что при повышении температуры компоненты  $MgO$  и  $Al_2O_3$  выделяются из твердых растворов  $\mu$ -кордиерита и X-фазы, образуя шпинель, а также частично взаимодействуют с сапфирином, образуя  $\alpha$ -кордиерит, количество которого увеличивается в продуктах кристаллизации стекла.

Таким образом, процесс кристаллизации стекла для получения кордиеритовых ситаллов протекает в результате образования промежуточных фаз, и его можно представить в виде следующей схемы фазовых превращений:

стекло → 800...1000<sup>0</sup>C (твердые растворы + MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 4MgO·5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>) → >1100<sup>0</sup>C (преимущественно α-кордиерит и твердые растворы). Изменение состава метастабильных фаз, образующихся при кристаллизации стекла до интенсивного выделения α- кордиерита, существенно влияет на термические и механические характеристики ситаллов. На рис. 3 представлены зависимости ТКЛР стекол и ситаллов, полученных при одноступенчатой термической обработке исходных стекол.

Термическое расширение ситаллов, являющихся гетерогенными материалами, складывается из термического расширения составляющих фаз. Как видно из кривых рис. 3, введение В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> взамен SiO<sub>2</sub> приводит к увеличению ТКЛР стекол, и совместное присутствие Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> в стеклах не вызывает на кривых эффектов алюмоборной аномалии. Значения ТКЛР ситаллов с повышением содержания в их составе В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> увеличиваются, но по отношению к ТКЛР исходных стекол они значительно низки. Исходный ситалл состава кордиерита 2MgO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5SiO<sub>2</sub> (без стекловидной фазы) имеет достаточно низкий коэффициент расширения ~ 9,5·10<sup>-7</sup>1/<sup>0</sup>C [8]. Ситаллы, содержащие В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>, имеют сравнительно высокие значения ТКЛР, что связано с высоким содержанием шпинели и сапфирина в стеклокристаллическом материале как основных фаз. Учитывая, что при температуре ~1000<sup>0</sup>C структура μ-кордиерита преимущественно подобна структуре высокотемпературного кварца, обладающего очень низким значением коэффициента расширения, относительно низкие значения ТКЛР синтезированных ситаллов, по-видимому, связаны с аддитивным влиянием термических расширений кристаллических фаз, слагающих ситалл.

**Заключение.** На основе анализа процесса кристаллизации стекол кордиеритового состава в присутствии разных количеств В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> можно констатировать сложный процесс фазовых переходов с образованием стабильных и метастабильных фаз, отличающихся разными значениями ТКЛР. Результаты исследования дают возможность синтезировать ситаллы с определенными теплофизическими параметрами путем прекращения дальнейшей кристаллизации стекла на стадии образования определенного количества и соотношения необходимых кристаллических фаз.

### Литература

1. Саркисов П.Дж. Последние достижения в области стеклокристаллических материалов // Труды Межд. конф. “Наука и технология силикатных материалов”. - М.: Изд. ЦПО, 2003.- Т.1. - С. 54-71.

2. **Калинина А.М., Фокин М.В., Филипович В.Н., Полякова И.Г.** Катализированное зарождение кристаллов  $\mu$ - и  $\alpha$  - кордиерита в кордиеритовом стекле с добавкой  $\text{TiO}_2$  // Физ. и хим. стекла. – 1986. - № 4.- С. 480-483.
3. **Ходаковская Р.Я.** Химия титаносодержащих стекол и ситаллов. – М.: Химия, 1978. – 288 с.
4. **Костанян А.К., Манукян А.Г., Саргсян К.А.** Золь-гель синтез кордиеритовых и кордиерит-муллитовых керамических материалов // Мат. IV Межд. конф. по химии и хим. технологии. - Ереван, 2015. - С. 188-191.
5. **Jung H., Dekteerov S.A., Pelton A.D.** Sistem  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  // J. Phase Equilib. Diff. - 2004. - № 4. - С. 329-340.
6. Синтез метастабильных магний- и цинксодержащих петалитоподобных фаз / **Б.Г. Варшал, Л.Г. Байбурт, Л.Г. Гельбейгер** и др. // Изв. АН СССР. Неорганич. матер. – 1971. - Т.12, № 4.- С. 712- 716.
7. **Mora N.D., Ziemath E.C., Zanotto E.D.** Heterogeneous crystallization in cordierite // XVI Intern. Congress in Glass. – Madrid, 1992. – V. 5. – P. 117-119.
8. Минералогическая энциклопедия / Под ред. **Л. Фрея**. – Л.: Недра, 1985. – 512 с.

*Поступила в редакцию 07.09.2016.  
Принята к опубликованию 22.12.2016.*

## **$\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ՀԻՄՔՈՎ ԿՈՐԴԻԵՐԻՏԱՅԻՆ ՍԻՏԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ**

**Լ.Ե. Մելիքսեթյան, Ե.Վ. Կումկումաջյան, Ն.Բ. Կնյազյան**

Ուսումնասիրվել է  $800\text{...}1200^\circ\text{C}$  միջակայքում կորդիերիտային բաղադրությամբ ապակիների բյուրեղացման պրոցեսը, որոնցում  $\text{SiO}_2$ -ը էկվիմոլյար քանակով փոխարինվել է  $\text{B}_2\text{O}_3$ -ով: Ապակիների բյուրեղացման պրոցեսի հարուցման համար կիրառվել է  $\text{MgF}_2$ -ի և  $\text{TiO}_2$ -ի համատեղ ազդեցությունը: Պարզված է, որ բյուրեղացումն ընթանում է միջանկյալ ֆազերի գոյացմամբ և պինդ լուծույթների ( $\mu$ -կորդիերիտ), շպինելի  $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  և շափյուղաների  $4\text{MgO}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$  առաջացմամբ:  $\alpha$ - կորդիերիտի առաջացումը դիտվում է  $900^\circ\text{C}$  -ից բարձր ջերմամշակման դեպքում:  $\text{B}_2\text{O}_3$ -ի բարձր քանակների դեպքում ապակիների բյուրեղացման ազասիքներում առաջացել է անհայտ բաղադրությամբ (X-ֆազ) պինդ լուծույթ: Պարզված է, որ բյուրեղացված ապակու կառուցվածքում պինդ լուծույթների, շպինելի և  $\alpha$ - կորդիերիտի համատեղ առկայությամբ, որպես հիմնական բյուրեղային ֆազեր, կարելի է ստանալ սիտալներ՝  $(12\text{...}25)\cdot 10^{-7}1/^\circ\text{C}$  գծային ընդարձակման ջերմաստիճանային գործակցի արժեքներով:

**Առանցքային բառեր.** ապակի, լիքվիդուսի ջերմաստիճան, ապակիացման ջերմաստիճան, բյուրեղացում, սիտալ, ջերմային ընդարձակում:

## SYNTHESIS OF CORDIERITE GLASSCERAMICS BASED ON GLASSES OF THE SYSTEM $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

L.E. Meliksetyan, E.V. Kumkumadjyan, N.B. Knyazyan

The devitrification process of glasses having cordierite composition in which the equimolecular replacement of  $\text{SiO}_2$  by  $\text{B}_2\text{O}_3$  is performed has been studied within the temperature range of 800-1200 °C. The combined influence of  $\text{MgF}_2$  and  $\text{TiO}_2$  has been used for the devitrification process initiation. It has been revealed that devitrification progresses with the formation of intermediate phases and solid solutions ( $\mu$ -cordierite), spinel  $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ , sapphirine  $4\text{MgO}5\text{Al}_2\text{O}_32\text{SiO}_2$ . The formation of  $\alpha$ -cordierite is observable at temperatures higher than 900 °C on heating. The release of X-phase solid solutions has been discovered in the products of glasses. It is shown that at combined presence of solid solutions, spinel and  $\alpha$ -cordierite, in the structure of the crystallized glass, glassceramics with temperature coefficients of linear expansion equal to  $(12\dots25) \cdot 10^{-7}/^\circ\text{C}$  can be obtained as the main phases.

**Keywords:** glass, liquidus temperature, vitrification temperature, crystallization, glassceramics, thermal expansion.