

Синтез на стъклокерамика от системата MgO - Al₂O₃ - SiO₂

Богдан Богданов, Ирена Марковска, Пламен Пашев

Synthesis of glass ceramics of the system MgO - Al₂O₃ - SiO₂: Glass ceramics were synthesized on the basis of the glass from the system MgO - Al₂O₃ - SiO₂. The phase composition, structure and some of the basic properties of the glass ceramic samples were determined. The X-ray phase analysis showed that the main phase in all the glass ceramic samples were phlogopite (KMg₃AlSi₃O₁₀(F,OH)₂). It is been experimentally established that the density of the glass ceramics synthesized depends on the type and content of the crystalline phases formed.

Key words: glass ceramics, DTA, density, microhardness

ВЪВЕДЕНИЕ

Една от главните задачи на съвременното материалознание е разработването на технологии за синтез на нови материали. С развитието на теорията за обемна кристализация на стъкла се създаде възможност за производството на нов вид материал – стъклокерамика, притежаваща комплекс от ценни свойства [1-2].

Разработването на нови състави и установяването на температурно - временен режим на кристализация на стъклокерамика от този тип ще създаде предпоставка тези материали да намерят по - широко практическо приложение [3-4].

При използване на базисно стъкло с приблизително постоянен състав при прибавяне на различни добавки, може да се постигнат комбинации от различни свойства на един стъклокерамичен материал. Това позволява постигане на по-високи стойности на механичната якост на огъване, добра машинна обработваемост, както и получаване на феромагнитни свойства [5-7].

Целта на настоящата работа е да се разработи машинообработваема феромагнитна керамика, подходяща за използване в електрониката и електротехниката.

ЕКСПЕРИМЕНТ

За получаване на стъклокерамични материали са избрани такива състави на стъклата, от които чрез специална термообработка да се получат някои от следните кристални фази: флогопит KMg₃AlSi₃O₁₀(F,OH)₂, норбергит Mg₃F₂SiO₄, селайт MgF₂, витлокит Ca₉P₆O₂₄, магнетит Fe₃O₄ и хематит Fe₂O₃.

В таблица 1 са посочени изходните състави на стъклата.

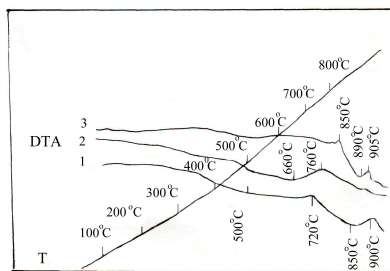
Таблица 1. Изходен състав на стъклата

КОМПОНЕНТИ	GC ₁ мас. %	GC ₂ мас. %	GC ₃ мас. %
SiO ₂	45,20	47,80	45,74
Al ₂ O ₃	28,10	29,45	24,89
MgF	9,20	10,61	-
K ₂ O	5,40	6,00	10,05
MgO	12,30	6,68	5,71
F	-	-	3,18
Fe ₂ O ₃	-	-	10,38

Процесът на топене на стъклата е проведен в пещ тип "Naber" със скорост на повишение на температурата $10\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ и след достигане на $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$, се извършва двучасова изотермична задръжка с цел хомогенизация на стъклотмасата. След задръжката стопеното стъкло се излива в графитови матрици, предварително загрети до $550\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Температурата на темпериране е подбрана така, че да отговаря на следните условия:

- да осигури достатъчна скорост на вискозно течене, за да могат да изчезнат напреженията в стъклото;
- да лежи над температурата на размекване на стъклото, за да се избегне необратима деформация на изделията.

Подготвените пробни образци се подлагат на кристализация във високотемпературна суперканталова пещ. Този процес има за цел да създаде в материалите желаните кристални фази. Режимът и температурите на кристализация за всеки състав са различни (таблица 2), като данни за тях получаваме от проведения ДТА на стъклата от изследваните състави.



Фиг. 1 ДТА на изследваните стъкла

При разглеждане на данните от проведения термичен анализ (фиг. 1) може да се отбележи, че в кривите на стъкло от състави GC_1 и GC_2 в температурния интервал $500\text{--}680\text{ }^{\circ}\text{C}$ се наблюдават характерни екзотермични реакции. Това отговаря на формиране на центрове на кристализация, чиито синтез е с най-голяма скорост при $720\text{ }^{\circ}\text{C}$. Новоформиралата се кристална фаза е неустойчива и търпи разграждане. С увеличаване на температурата се фиксират центрове на кристализация на нова фаза при $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

За състав GC_2 процесът протича едностайдно. За състав GC_1 процесът протича двустайдно.

При разглеждане на неговата термограма се наблюдават два екзопика, предшествани от ендопик. Вероятно при $680\text{ }^{\circ}\text{C}$ се формира кристалната фаза норбергит, която при следващо покачване на температурата реагира със стъклофазата и формира кристалната фаза флогопит.

При състав GC_3 се наблюдава ясно изразен екзопик при $830\text{ }^{\circ}\text{C}$, характеризиращ формирането на кристална фаза, предшестван от ендопик при $780\text{ }^{\circ}\text{C}$ – това отговаря на формиране на кристални зародиши. Кристалната фаза частично се разлага при $890\text{ }^{\circ}\text{C}$, след което при $905\text{ }^{\circ}\text{C}$ се образува нова фаза – за това свидетелства наличието на екзопик, предшестван от ендопик при $890\text{ }^{\circ}\text{C}$.

В действителност, кристализацията на всички състави се осъществява при по-високи температури в сравнение с теоретично определените термограми. Този факт е свързан с това, че практическата реализация на синтез на кристална фаза се извършва от монолитен образец, докато термограмите са снети от фино смляно стъкло. Тъй като специфичната повърхност е предпоставка за образуване на

зародиши и нарастването им като кристали, то лесно може да се обяснят по-ниските температури, снети от термограмите.

Таблица 2. Режими на кристализация

проба	Температура,	Задръжка, мин.
GC ₁	800	240
GC ₁	850	240
GC ₁	890	120
GC ₂	950	120
GC ₂	970	120
GC ₂	980	240
GC ₃	800	60
GC ₃	900	60
GC ₃	950	60

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

От технологична гледна точка е особено важно да се знае вида и количеството на образуващата се в процеса на кристализация нова фаза. Полезна информация при решаването на този проблем дава проведения рентгенофазов анализ (РФА) на стъклокерамичните образци.

Праховите дифрактограми са получени на рентгенов дифрактометър URD-6, при използване на $\text{CuK}\alpha$ излъчване с Ni - филтър при скорост на въртене на образеца $2^\circ/\text{min}$. Пробите са рентгенографирани в ъгловия интервал $2\theta^\circ = 10-70^\circ$, в който интервал се появяват характерните пикове на търсените кристални фази.

Основна кристална фаза във всички стъклокерамични образци се явява флогопита ($\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$), като в състави GC₁ и GC₂ тя е съпътствана от норбергит ($\text{Mg}_3\text{F}_2\text{SiO}_4$), селаит (MgF_2) и витлокит ($\text{Ca}_9\text{P}_6\text{O}_{24}$), а при състав GC₃ - от магнетит (Fe_3O_4) и хематит (Fe_2O_3). Наличието на флогопитова фаза в стъклокерамиката води до разпределение на напреженията по повърхността на продукта, което дава възможност за механична обработка на последния с обикновени шлосерски инструменти.

Така получените проби са подложени на някои физико-механични изследвания. Известно е, че едно от основните физико-механични свойства на материалите е тяхната плътност. Тя е определена чрез хидростатично теглене, като за целта са използвани материали във вид на късове от $5-6 \text{ cm}^3$. Получените резултати са представени в таблици 3 и 4.

Таблица 3. Плътност на стъклата, kg/m^3

Образец	GC ₁	GC ₂	GC ₃
плътност	2805	2969	2680

Таблица 4. Плътност на стъклокерамичните образци, kg/m³

Образец	GC ₁			GC ₂			GC ₃		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
	800 °C	850 °C	890 °C	950 °C	970 °C	980 °C	800 °C	900 °C	950 °C
плътност	2776	2758	2757	2 771	2 763	2 721	2720	2770	2750

Измерените различни стойности в плътността, дадени в таблици 3 и 4 могат да се свържат с няколко причини: вида на материала (стъкло или стъклокерамика), различния изходен състав за всеки вид материал и различната температура на термообработка. Както се вижда от представените данни, при състав GC₁ и GC₂ синтезираните стъкла са по-плътни от съответните стъклокерамични образци. Това различие се дължи на образувалите се по-малко плътни кристални фази при стъклокерамичните материали.

В таблица 5 и 6 са представени резултатите за микротвърдостта на материалите.

Таблица 5. Микротвърдост на стъклата, kg/ mm²

Образец	GC ₁	GC ₂	GC ₃
Микротвърдост	284	298	456

Таблица 6. Микротвърдост на стъклокерамичните образци, kg/ mm²

Образец	GC ₁			GC ₂			GC ₃		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
	800 °C	850 °C	890 °C	950 °C	970 °C	980 °C	800 °C	900 °C	950 °C
Микро твърдост	339	310	365	304	328	360	203	473	660

Получените резултати са различни за различните състави, в зависимост от формиращите се кристални фази и от температурата на термообработка. Последната има положително влияние върху твърдостта на материалите. При по-високите температури, вследствие на уплътняване на стъклокерамиката са получени и по-високи стойности за микротвърдостта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разботени са 3 състава стъкла от системата MgO - Al₂O₃ - SiO₂ и са определени условията за тяхната кристализация, с цел получаване на стъклокерамични материали. Чрез използване на флуориди и някои добавки в стъклата се регулира структурата на стъклокерамиката на тяхна база.

Определен е фазовият състав на синтезираните стъклокерамични материали. Основна кристална фаза за всички състави е флогопит, който при състави 1 и 2 е придружен от норбергит, витлокит и селатит, а при състав 3 – от магнетит и хематит.

Експериментално е установено, че плътността и микротвърдостта на синтезираните стъклокерамики са в зависимост от вида и количеството на кристалните фази.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Park, J.E., Ozturk, A., You, S.H. et al., Effect of microstructure on the tribological properties of apatite - [wollastonite glass ceramic](#), J. Ceram. Process. Research, 9 (3): 230-233, 2008.
- [2] Tomic, M.B., Zivanovic, V.D., Grujic, S.R. et al., A study of the primary crystallization of a mixed anion silicate glass, J. non – crystalline solids, 354 (31): 3694-3704, 2008.
- [3] Best, S.M., Porter, A.E., Thian, ES, et al., Bioceramics : Past, present and for the future, J. Eur. Ceram. Soc., 28 (7): 1319-1327, 2008.
- [4] Sasikala, T.S., Suma, M.N., Mohanan, P. et al., Forsterite – based ceramic – glass composites for substrate application in microwevw and millimeter wave communications, J. Aloys Compounds, 461 (1-2): 555-559, 2008.
- [5] Dejneka, M.J., Powell, C., Borrell, N. et al., Transparent magnetic glass – ceramics, J. Am. Ceram. Soc., 88 (9): 2435-2441, 2005.
- [6] Marghussian, V.K., Mirkazemi, M., Beitollahi, A.. et al., Effect of ZrO₂ nucleant on crystallisation behaviour, microstructure and magnetic properties of BaO-Fe₂O₃-B₂O₃-SiO₂ glass ceramics, Ceramics International, 33 (3): 463-469, 2007.
- [7] Bretcanu, O., Spriano, S., Verne, E. et al., The influence of crystallised Fe₃O₄ on the magnetic properties of coprecipitation – derived ferromagnetic glass – ceramics, Acta Biomat., 1 (4): 421-429, 2005.

За контакти:

Доц. д-р Богдан Илиев Богданов – катедра „Технология на водата, неорганичните вещества и силикати“, Университет “Проф. д-р Асен Златаров”, 8010 Бургас
Тел. 056 858 202, e-mail: bogdanov_b@abv.bg

Д-р Ирена Георгиева Марковска - катедра „Технология на водата, неорганичните вещества и силикати“, Университет “Проф. д-р Асен Златаров”, 8010 Бургас
Тел. 056 858 401, e-mail: imarkovska@btu.bg

Докладът е рецензиран