

## Бесщелочные стеклокристаллические материалы на основе боратного стекла

Г. Фоменко, А. Носенко, В. Голеус, Ц. Димитров, Н. Ильченко, А. Амелина

**Alkali-free glass ceramic materials based on borate glass:** *The influence of the chemical composition of the composite mixtures «glass 0,5MgO·0,2BaO·0,3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – kaolin – α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>», as well as the temperature and time of sintering on the properties of glass-ceramic materials. Set to technological factors, in which can be obtained glass and thermal expansion which is  $\sim 37 \cdot 10^{-7}/K$ , and the open porosity of less than 2%. Phase of glassceramic composition represented mainly cordierite and β-celsian.*

**Key words:** glassceramic, cordierite, β-celsian, low thermal expansion

### ВВЕДЕНИЕ

Сложность реализации принципа РФС при получении бесщелочных алюмосиликатных стеклокерамических материалов состоит в очень высокой температуре варки базовых стекол в системах RO–SiO<sub>2</sub> (R – Mg, Ba). Получить на их основе гомогенные стеклообразующие расплавы при относительно невысоких и приемлемых с точки зрения технологии стекловарения температурах весьма затруднительно. Введение в состав стекла ~ 9 мас.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> снижает температуру ликвидуса в системе приблизительно на 100°С. В связи с тем, что Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> значительно повышает вязкость силикатных расплавов, улучшению условий стеклообразования это не способствует. Температура ликвидуса в системах RO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R – Mg, Ba) значительно ниже [1], следовательно, для снижения энергозатрат при получении бесщелочной стеклокерамики с РФС в качестве базовых необходимо использовать соответствующие боратные стекла. По нашим данным температура варки стекла состава 0,5MgO·0,2BaO·0,3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет всего 1200°С.

Целью работы было исследование влияние технологических факторов, (состав композиции, температура и время спекания) на свойства стеклокерамики, получаемой при спекании композиционных смесей “стекло 0,5MgO·0,2BaO·0,3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – каолин – α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”.

### ИЗЛОЖЕНИЕ

Шихту стекла состава 0,5MgO·0,2BaO·0,3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в количестве 300 г составляли из карбоната бария и оксида магния (оба технической чистоты) и борной кислоты (ч.д.а.). Варку стекла осуществляли в корундовом тигле в силитовой печи при максимальной температуре 1200°С, время выдержки при этой температуре составляло 0,5 часа. Готовый расплав выработывали методом мокрой грануляции.

Ранее были установлены свойства стекла указанного состава: плотность стекла - 3,48 г/см<sup>3</sup>; тепловое расширение -  $\alpha_{20-300} = 103,1 \cdot 10^{-7} 1/K$ ; температура начала размягчения - 574,5°С; удельное объемное сопротивление при 300°С -  $1,7 \cdot 10^{10}$  ом·см.

В качестве кристаллических наполнителей композиций использовали Просняновский каолин и электрокорунд Запорожского абразивного комбината (d<sub>ч</sub> = - 50μ).

Экспериментальные образцы из композиционных смесей, отформованные в виде штабиков и дисков методом полусухого прессования, обжигали в силитовой печи при температуре 1100..1300°С в течение 1..3 ч.

Кажущуюся плотность стеклокерамических материалов определяли методом гидростатического взвешивания в воде, точность измерения ΔP<sub>о</sub> = ± 0,5 %.

Тепловое расширение материалов в температурном интервале 20÷300°C определяли с помощью автоматического кварцевого dilatометра ДКВ-5А. Точность измерения  $\Delta\alpha = \pm 1 \cdot 10^{-7}$  1/К.

Удельное объемное сопротивление материалов определяли при помощи тераометра Е6-13А, для нанесения электродов использовали жаростойкий графит МПГ-6.

Исследование влияния состава композиций на свойства стеклокерамических материалов осуществляли с использованием симплекс-решетчатого плана Шеффе {3; 3} [3]. При выборе компонентов композиций исходили из предположения о возможности полного или частичного связывании оксидов магния и бария, входящих в состав стекла, в кордиерит и цельзиан при взаимодействии с каолинитом, а оксида бора - в тугоплавкое соединение  $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$  ( $t_{пл.} = 1950^\circ C$ ) при взаимодействии с  $\alpha-Al_2O_3$ . Содержание компонентов композиций были ограничены следующими пределами, мас. %: стекло – 20..50, каолин - 50..80, глинозем – 0..30.

Матрица планирования эксперимента в натуральных значениях содержания компонентов представлена в таблице 1.

Из композиционных смесей, составленных в соответствии с точками плана, методом полусухого прессования изготавливали образцы для определения свойств и обжигали их при температуре 1100°C в течение 1 часа. Для всех полученных материалов определяли коэффициент теплового расширения и открытую пористость (табл. 1).

Таблица 1. Состав композиционных смесей и свойства стеклокерамики, полученной на их основе

№	Состав композиции, мас. %			Свойства стеклокерамики	
	Стекло	Каолин	$\alpha-Al_2O_3$	ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7$ , 1/К	Открытая пористость,
1	50	50	0	47,9	9,7
2	40	60	0	43,2	13,8
3	30	70	0	41,4	10,2
4	20	80	0	37,9	13,4
5	20	70	10	37,1	18,9
6	20	60	20	42,3	26,8
7	20	50	30	43,8	35,2
8	30	50	20	45,3	26,3
9	40	50	10	38,2	2,6
10	30	60	10	42,5	9,8

На основании полученных данных по методике, описанной в [2] рассчитывали коэффициенты в уравнениях регрессии третьего порядка, связывающих значения свойств стеклокерамики с составом композиций. Полученные уравнения использовали для построения изолиний соответствующих свойств на поверхности симплекса (рис. 1, а-б).

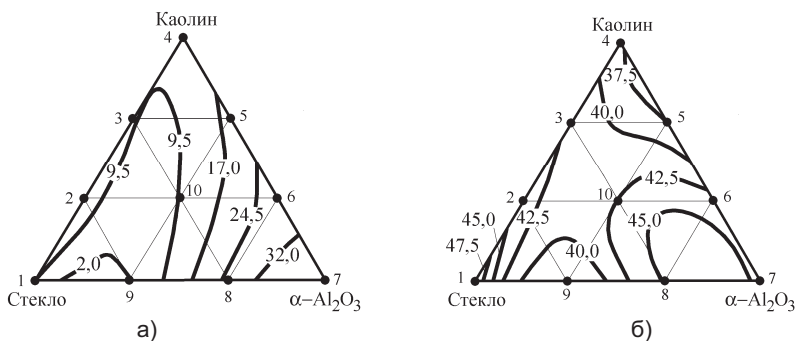


Рис. 1 Зависимость открытой пористости стеклокерамических материалов ( $P_o$ , %) (а) и их теплового расширения ( $\alpha \cdot 10^7$ , 1/К) (б) от состава композиционных смесей

Обработка экспериментальных данных методом множественной корреляции позволила получить линейные уравнения регрессии, по которым можно обоснованно судить о влиянии каждого из компонентов композиции на свойства получаемых на их основе материалов:

$$P_o = -0,086 \cdot C_{Ст.} + 0,185 \cdot C_{Каол.} + 0,814 \cdot C_{\alpha-Al_2O_3} \quad (R = 0,843; \Delta P_o = \pm 5,1 \%) \quad (1)$$

$$\alpha \cdot 10^7 = 0,575 \cdot C_{Ст.} + 0,328 \cdot C_{Каол.} + 0,5 \cdot C_{\alpha-Al_2O_3} \quad (R = 0,671; \Delta \alpha = \pm 2,4 \cdot 10^{-7} \text{ 1/К}) \quad (2)$$

Совершенно очевидно, что увеличение содержания стекла в составах композиций сопровождается уменьшением открытой пористости стеклокерамических материалов, получаемых при их спекании (уравнение 1). Рост содержания наполнителей в составе композиций (особенно  $\alpha-Al_2O_3$ , который плохо смачивается стеклом), наоборот, приводит к увеличению пористости материалов.

В то же время влияние содержания компонентов композиций на тепловое расширение материалов не столь очевидно. В уравнении 2 коэффициенты перед всеми компонентами примерно одинаковы. По нашему мнению это может быть связано с участием всех компонентов композиций в формировании низкорасширяющихся кристаллических фаз (кордиерита и целсиана).

С целью установления процессов, протекающих в композиционных смесях при их обжиге были проведены термографические и рентгенографические исследования. Термограммы стекла состава  $0,5MgO \cdot 0,2BaO \cdot 0,3B_2O_3$ , а также композиционных смесей составов 7, 9 на его основе (табл. 1) представлены на рис.2.

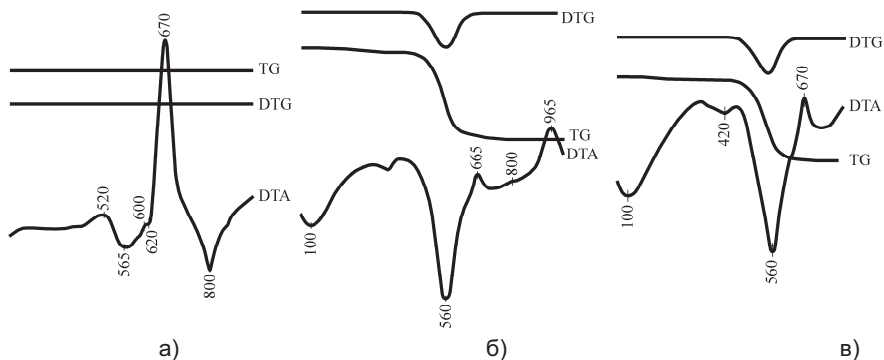


Рис. 2 Термограммы стекла состава  $0,5MgO \cdot 0,2BaO \cdot 0,3B_2O_3$  (а), а также композиционных смесей составов 7 и 9 на его основе (б и в соответственно)

Сравнительный анализ термограмм позволил сделать следующие выводы:

- глубокий эндоэффект с максимумом в области  $\sim 560^{\circ}\text{C}$  на термограммах композиционных смесей представляет собой диффузное наложение интервала размягчения стекла и интервала удаления химически связанной воды из каолинита;
- небольшой экзоэффект при  $665\text{--}670^{\circ}\text{C}$  на термограммах композиционных смесей 7 и 9 (содержание стекла соответственно 20 и 40 мас. %) связан с кристаллизацией стекла и свидетельствует о том, что при этих температурах реакционное взаимодействие между стеклом и наполнителями не протекает;
- широкий эндоэффект на термограммах композиционных смесей  $670\text{--}950^{\circ}\text{C}$  скорее всего связан с протеканием реакционного взаимодействия между стеклом и наполнителями.

Рентгенограммы порошков составов 7 и 9 (табл. 1) представлены на рис. 3.

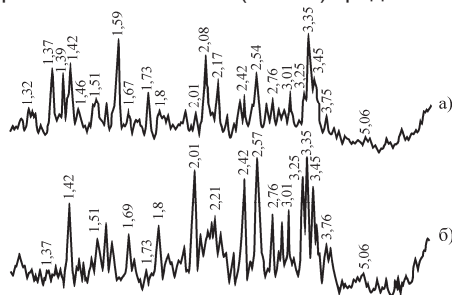


Рис. 3 Рентгенограммы порошков стеклокерамических материалов 7 (а) и 9 (б)

Фазовый состав стеклокерамического материала, полученного при спекании композиционной смеси 9, представлен  $\beta$ -цельсианом ( $d$ ,  $\text{\AA}=3,47$ ;  $3,35$ ;  $3,02$ ) [3] и достаточно высоким количеством остаточной стеклофазы (рис. 3, б). Фазовый состав материала, полученного при спекании композиционной смеси 7, также представлен  $\beta$ -цельсианом и остаточной стеклофазой. Но в отличие от стеклокерамики состава 9 он содержит значительное количество непрореагировавшего  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , что, по-видимому, и вызывает заметное повышение его открытой пористости.

Несмотря на высокое содержание оксида магния в составе базового стекла в составах стеклокерамических материалов 7 и 9 кордиерит обнаружен только в следах. Кристаллических соединений  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  ( $d$ ,  $\text{\AA}=5,33$ ;  $4,35$ ;  $3,35$ ) и  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  ( $d$ ,  $\text{\AA}=5,29$ ;  $5,23$ ;  $4,90$ ) в составах этих материалов не обнаружено [3].

Проведенные исследования позволили установить состав композиционной смеси 9 (мас. %:стекло – 50; каолин -50;  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  – 10), при обжиге которой может быть получен стеклокерамический материал, который наряду с низким значением теплового расширения обладает минимальным значением открытой пористости.

Влияние температуры и времени обжига композиционной смеси 9 на свойства стеклокерамических материалов изучали с использованием полного факторного эксперимента второго порядка. Температуру обжига смеси варьировали в пределах  $1000\text{--}1200^{\circ}\text{C}$ , время выдержки при заданной температуре составляло  $60\text{--}180$  мин. (табл. 2).

Таблица 2 Матрица планирования ПФЭ второго порядка

№	Условия синтеза		Свойства стеклокерамики		
	Температура, t, °C	Время, τ, мин	ТКЛР, α·10 <sup>7</sup> , 1/К	Открытая пористость, По, %	Удельное объемное сопротивление, lgρ <sub>v</sub> , ом·см (300°C)
1	1000	60	41,5	31,5	10,38
2	1000	120	41,1	32,5	9,75
3	1000	180	38,9	35,5	9,7
4	1100	60	37,5	1,89	11,3
5	1100	120	45,4	2,1	11,8
6	1100	180	43,6	3,4	11,08
7	1200	60	47,8	0,7	9,88
8	1200	120	41,3	1,4	10,23
9	1200	180	45,4	1,75	10,07

В результате обработки экспериментальных данных с помощью ЭВМ были получены

уравнения регрессии, связывающие свойства стеклокерамических материалов с температурой и временем их обжига:

$$P_o = 1947 - 3,392 \cdot t + 0,123 \cdot \tau - 1,229 \cdot 10^{-4} \cdot t \cdot \tau + 1,476 \cdot 10^{-3} \cdot t^2 - 1,229 \cdot 10^{-4} \cdot \tau^2 \quad (3)$$

(R = 1; Δ P<sub>o</sub> = ±0,30 %)

$$\alpha \cdot 10^7 = 79,067 - 0,089 \cdot t + 3,889 \cdot 10^{-3} \cdot \tau + 8,333 \cdot 10^{-6} \cdot t \cdot \tau + 5 \cdot 10^{-5} \cdot t^2 - 4,176 \cdot 10^{-5} \cdot \tau^2 \quad (4)$$

(R = 0,572; Δα = ±2,6 · 10<sup>-7</sup> 1/К)

$$\lg \rho_v (300^\circ\text{C}) = -153,257 + 0,302 \cdot t - 0,029 \cdot \tau + 3,625 \cdot 10^{-5} \cdot t \cdot \tau - 1,392 \cdot 10^{-4} \cdot t^2 - 5,324 \cdot 10^{-5} \cdot \tau^2 \quad (5)$$

(R = 0,968; Δ lg ρ<sub>v</sub> = ±0,505 ом·см)

Анализ полученных результатов показал:

- увеличение температуры обжига композиции приводит к значительному снижению открытой пористости стеклокерамических материалов, но при любой температуре в температурном интервале 1000..1200°C увеличение времени выдержки сопровождается небольшим ростом пористости;

- изменение температурно-временных условий обжига мало влияет на величину теплового расширения материалов. ТКЛР всех исследованных материалов лежит в узких пределах α = (42,5±5) · 10<sup>-7</sup> 1/К, что и обуславливает низкий коэффициент множественной корреляции модели R = 0,572;

- зависимость удельного объемного сопротивления материалов от температуры и времени обжига носит нелинейный характер. Максимальные значения lgρ<sub>v</sub> при 300°C имеют материалы, обожженные при 1100°C в течение 1-2 ч.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате изучения влияния технологических факторов на свойства бесщелочной стеклокерамики установлены их значения, при которых могут быть получены материалы, ТКЛР которых составляет ~37 · 10<sup>-7</sup> 1/К, а открытая пористость не превышает 2%. Состав композиционной смеси для получения таких материалов включает, мас. %: стекло состава 0,5MgO·0,2BaO·0,3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 50; каолин -50; α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 10. Температура обжига составляет 1100°C, время выдержки при этой температуре

– 1 ч. Кристаллофазовый состав стеклокерамики представлен преимущественно  $\beta$ -цельзианом и следами кордиерита. Кристаллических соединений  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  и  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  в составе материала не обнаружено.

#### **ЛИТЕРАТУРА**

[1] Мазурин, О.В. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов: В 4 т. / О.В. Мазурин, М.В. Стрельцина, Т.П. Швайко-Швайковская – Л.: Наука. – 1975. – Т.2: Однокомпонентные и двухкомпонентные окисные несиликатные системы. – 462 с.

[2] Бондарь, А.Г. Планирование эксперимента в химической технологии / А.Г. Бондарь, Г.А. Статюха. – Киев: Вища школа, 1976. – 183 с.

[3] ASTM Diffraction data cards and alphabetical and grouped numerical index of X-ray diffraction data. – Philadelphia, 1977. – 880 p.

#### **Для контактов:**

Проф. д.т.н. Голеус В.И., кафедра химической технологии керамики и стекла, ГВУЗ Украинский государственный химико-технологический университет, г Днепропетровск, Украина, тел (0562) 47-38-96, Holvic@gmail.ru.

**Доклад был рецензирован**