

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես **62, №1-2, 2009** Химический журнал Армении

УДК 666.112

**ТЕМПЕРАТУРА ЛИКВИДУСА, КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ФАЗЫ И СВОЙСТВА
СТЕКОЛ ПО РАЗРЕЗУ Te_2MoO_7 - ZnMoO_4
СИСТЕМЫ ZnO - MoO_3 - TeO_2**

М. Р. ОГАНЕСЯН^а, Р. М. ОГАНЕСЯН^а и Н. Б. КНЯЗЯН^б

^а Научно-исследовательское и производственное предприятие материаловедения
Армения, 0025, Ереван, ул.Чаренца, 17
Факс: (374-10)551801, E-mail: hovhannisyan@netsys.am

^б Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна
НАН Республики Армения
Армения, 0051, Ереван, ул.Аргутяна Ипер., 10
Факс: (374-10)231275, E-mail: ionx@armline.am

Поступило 2 IV 2009

Исследованы дериватографические, рентгенометрические и дилатометрические характеристики стекол и закристаллизованных стекол по разрезу Te_2MoO_7 - ZnMoO_4 системы ZnO - MoO_3 - TeO_2 . Построена диаграмма ликвидуса по данному разрезу и определены поля кристаллизации Te_2MoO_7 , ZnTeMoO_6 и ZnMoO_4 . Выявлены две эвтектические точки, содержащие 5 и 67 мол.% ZnMoO_4 с т.пл. 495 и 610°C, соответственно. ZnTeMoO_6 занимает доминирующее положение в данной системе и вместе с Te_2MoO_7 способствует стеклообразованию, которое прекращается при переходе в поле кристаллизации ZnMoO_4 . Выявлены аномальные изменения температуры стеклования (T_g) и ТКЛР стекол. При увеличении содержания ZnMoO_4 происходит увеличение T_g на 15 °C и неадекватное уменьшение ТКЛР на $48 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$.

Рис.2, библи. ссылок 13.

Многокомпонентные системы на основе двуокиси теллура представляют интерес для разработки новых стеклообразных функциональных материалов, используемых в оптике, оптоэлектронике и электронной технике[1].

На диаграмме состояния системы MoO_3 - TeO_2 имеется конгруэнтно плавящееся при 551°C соединение Te_2MoO_7 и две низкотемпературные эвтектики, содержащие 32,5 и 44,5 мол.% MoO_3 с температурами плавления 543 и 526°C, соответственно[2]. В системе выявлена широкая область стеклообразования от 20 до 60 мол.% MoO_3 по[3] и от 18 до 40 мол.% MoO_3 по [4], включающая двойное соединение Te_2MoO_7 . Авторы[5] синтезировали бинарные стекла, содержащие

10-40 мол.% MoO_3 , имеющие низкие температуры стеклования (T_g) 300-315°C и высокие коэффициенты линейного термического расширения (ТКЛР) $(170-177) \cdot 10^{-7}, \text{K}^{-1}$.

В системе ZnO-MoO_3 [6] имеется два соединения: конгруэнтно плавящийся при 1015°C ZnMoO_4 и инконгруэнтно плавящийся при 1050°C $\text{Zn}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Выявлены также две эвтектики, содержащие 48,5 и 78 мол.% MoO_3 с температурами плавления 985 и 710°C, соответственно. Сведения о стеклообразовании в данной бинарной системе в литературе не обнаружены.

Тройная система $\text{ZnO-MoO}_3\text{-TeO}_2$ ранее не исследована. Имеются сведения о существовании двух стехиометрических цинктеллурмолибдатов ZnTeMoO_6 и $\text{Zn}_4\text{TeMo}_3\text{O}_{16}$ [7,8]. Согласно [7], ZnTeMoO_6 плавится конгруэнтно при 660°C, а по данным [8], ZnTeMoO_6 и $\text{Zn}_4\text{TeMo}_3\text{O}_{16}$ плавятся инконгруэнтно при 646°C.

Целью настоящей работы являлось исследование изменения температуры ликвидуса (T_l), состава кристаллических фаз по разрезу $\text{Te}_2\text{MoO}_7\text{-ZnMoO}_4$ системы $\text{ZnO-MoO}_3\text{-TeO}_2$, исследование стеклообразующей способности составов и свойств стекол.

Методика эксперимента

Шихты в количествах 40-50 г, приготовленные из реактивов TeO_2 , MoO_3 и ZnO квалификации "х.ч.", варились в тиглях из кварцевого стекла при температурах от 800 до 1200°C в электрической печи с выдержкой расплава от 15 до 30 мин.

Стеклообразование определялось визуально отливкой расплава на холодную металлическую плиту или его грануляцией в воду. Образцы стекол, полученные в виде штабиков и дисков, отжигались в муфеле при температурах стеклования в интервале 300-320°C. Измерения ДТА порошков стекол проводились на дериватографе марки "Q-1000" со скоростью 10 К/мин. Измерения ТКЛР образцов проводились на вертикальном кварцевом dilatометре "ДКВ-5А", отградуированном эталоном сапфира. Величина ТКЛР рассчитывалась в интервале 20-200°C в связи с низкими величинами T_g стекол.

Образцы в виде таблеток и штабиков, спрессованных из стеклопорошка, кристаллизовались в течение 6-24 ч при температурах максимумов экзоэффектов, проявленных на кривых ДТА. Часть образцов была получена твердофазовым синтезом при температуре (0,8-0,9) $T_{пл}$ состава в течение 24-48 ч с промежуточным перетиранием продукта. Рентгеновские исследования закристаллизованных образцов проводились на дифрактометре "ДРОН-3". Для идентификации кристаллических фаз была использована современная база данных ICDD PDF-2 2008 г. [9].

Результаты и их обсуждение

Введение ZnMoO_4 до 5 мол.% по разрезу Te_2MoO_7 - ZnMoO_4 понижает T_l системы на 56°C , образуя первую низкотемпературную эвтектику при $495\pm 5^\circ\text{C}$. При дальнейшем увеличении содержания ZnMoO_4 до 56 мол.% на кривой T_l образуется максимум (650°C). Вторая эвтектика с температурой плавления $610\pm 5^\circ\text{C}$ наблюдается на кривой ликвидуса при 67.0 мол.% ZnMoO_4 . Дальнейшее увеличение ZnMoO_4 приводит к резкому увеличению температуры ликвидуса системы (рис. 1).

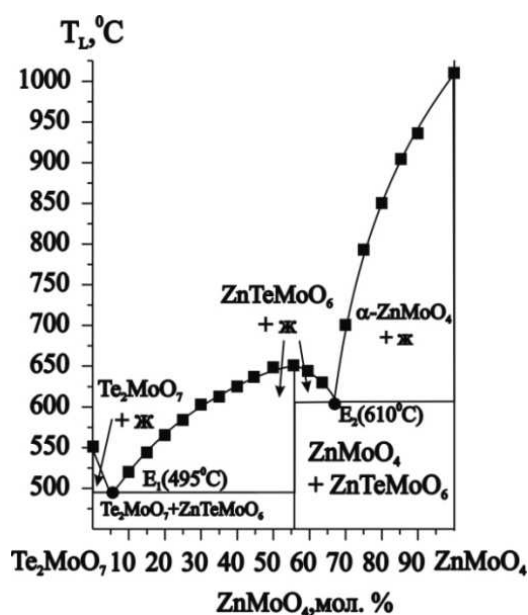


Рис. 1. Изменение температуры ликвидуса и состава кристаллических фаз по разрезу Te_2MoO_7 - ZnMoO_4 системы ZnO - MoO_3 - TeO_2

Область стеклообразования в изучаемом разрезе Te_2MoO_7 - ZnMoO_4 изменяется от исходного состава Te_2MoO_7 (0%) до 65 мол.% ZnMoO_4 . По данным РФА, основным продуктом кристаллизации стекол в доэвтектической области составов (0-5 мол. % ZnMoO_4) является Te_2MoO_7 : $d(E)/I$ (3.78/100, 3.32/80, 2.91/50)[9, PDF карта 030-1339]. В составах, содержащих от 5 до 67 мол.% ZnMoO_4 , основным продуктом кристаллизации стекол является ZnTeMoO_6 : $d(E)/I$ (2.81/100, 3.64/40, 4.46/25)[9, PDFкарта 032-1480]. Максимум на кривой ликвидуса имеет состав (мол.%): 29,35 TeO_2 ; 42,65 MoO_3 ; 28 ZnO и по составу смещен от стехиометрического состава ZnTeMoO_6 (33,3 TeO_2 ; 33,3 MoO_3 ; 33,3 ZnO), который имеет, по нашим данным, температуру ликвидуса 680°C . Исследуемый разрез проходит через поле кристаллизации соединения ZnTeMoO_6 , которое занимает доминирующее положение в данной системе (рис. 1). В послеэвтектической области (более 67 мол.% ZnMoO_4) основной фазой в продуктах кристаллизации является α - ZnMoO_4 : $d(E)/I$ (3.34/100, 3.67/89, 3.40/61)[9, PDFкарта 072-1486].

Исследование дилатометрических характеристик синтезированных стекол выявило интересные, на наш взгляд, закономерности. Введение ZnMoO_4 незначительно влияет на T_g стекол (рис. 2, кр. 1), увеличивая ее от 315 (исходный Te_2MoO_7) до 330°C (стекло, содержащее 65 мол.% ZnMoO_4). Во всем концентрационном интервале введение ZnMoO_4 монотонно снижает ТКЛР стекол от $150 \cdot 10^{-7}$ (исходный Te_2MoO_7) до величины $102 \cdot 10^{-7}$, K^{-1} (65 мол.% ZnMoO_4) (рис. 2, кр. 2).

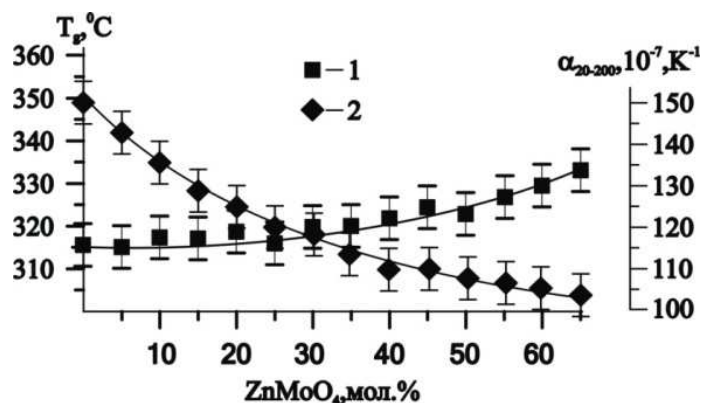


Рис. 2. Изменение T_g , °C (1) и ТКЛР в интервале 20–200°C (2) стекол по разрезу Te_2MoO_7 – ZnMoO_4 системы ZnO – MoO_3 – TeO_2 .

Выявленные закономерности изменения T_g и ТКЛР стекол могут быть объяснены структурными особенностями исследуемых стекол. Структура стекол системы MoO_3 – TeO_2 , содержащих менее 40 мол.% MoO_3 , формируется тригональными бипирамидами TeO_4 и группами $[\text{Mo}_2\text{O}_8]$, образованными парой полиэдров MoO_5 [10]. Согласно [5], структура стекол системы MoO_3 – TeO_2 , содержащих 30–40 мол.% MoO_3 , идентична структуре кристаллического Te_2MoO_7 . Основными структурными группами этих стекол являются тригональные бипирамиды TeO_4 и октаэдры MoO_6 . Наличие неподеленной электронной пары у теллура приводит к асимметричному расположению кислородных атомов и возникновению запрещенных направлений для образования трехмерной сетки. В структуре стекол сосуществуют оксителлуритные, оксителлуритномолибдатные и молибдатные структурные единицы и реализуются связи Te – O – Te , Mo – O – Te и Mo – O – Mo . Следовательно, образование частично цепочечных структур и набор указанных низкоэнергетических связей обеспечивают низкие значения T_g и высокий ТКЛР стекол. Стекла в системе ZnO – TeO_2 , содержащие 25–30 мол.% ZnO , также имеют низкие T_g =300–320°C и высокий ТКЛР $\sim 170 \cdot 10^{-7}$, K^{-1} [11,12], что также является следствием образования низкоэнергетических связей Te – O – Te , Zn – O – Te в структуре этих стекол, аналогично системе MoO_3 – TeO_2 .

Структура кристаллического ZnMoO_4 состоит из искаженных ZnO_6 -октаэдров, ZnO_5 -пирамид и изолированных MoO_4 -тетраэдров [13], которые не склонны к стеклообразованию.

Информация о структуре цинктеллурамибидатов отсутствует. Однако, основываясь на дилатометрических данных, можно предположить, что в структуре стекол, наряду с группировками, характерными для бинарных теллури(цинк)молибдатов, формируется новый тип структурных единиц, обеспечивающий неадекватное снижение ТКЛР стекол.

В заключение следует отметить, что нами впервые построена фазовая диаграмма по разрезу Te_2MoO_7 - ZnMoO_4 тройной системы ZnO - MoO_3 - TeO_2 , выявлены поля кристаллизации Te_2MoO_7 , ZnTeMoO_6 и две эвтектические точки состава 5 и 67 мол.% ZnMoO_4 с температурами плавления 495 и 610°C.

Впервые выявлена стеклообразующая способность ZnTeMoO_6 , который занимает доминирующее положение и вместе с Te_2MoO_7 обеспечивает широкую область стеклообразования, прекращающегося при переходе в поле кристаллизации ZnMoO_4 .

Основываясь на дилатометрических данных стекол, предположено формирование нового типа структурных единиц, обеспечивающего неадекватно низкое снижение ТКЛР стекол практически при неизменном значении T_g .

ZnO - MoO_3 - TeO_2 ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ Te_2MoO_7 - ZnMoO_4 ԿՏՐՎԱԾՔԻ ԼԻՔՎԻԴՈՒՄԻ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԸ, ԲՅՈՒՐԵՂԱԿԱՆ ՖԱԶԱՆԵՐԸ ԵՎ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Մ. Ռ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Ռ. Մ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ և Ն. Բ. ԿՆՅԱՋՅԱՆ

Հետազոտված է ZnO - MoO_3 - TeO_2 համակարգի Te_2MoO_7 - ZnMoO_4 կտրվածքի ապակիների եւ բյուրեղացված ապակիների դիֆերենցիալ թերմի, ռենտգենաֆազային անալիզի, ինչպես նաեւ դիլատոմետրիկ(ԳԸՋԳ) բնութագրերը: Կառուցվել է նշված կտրվածքի լիքվիդուսի կորը, բացահայտվել են Te_2MoO_7 , ZnTeMoO_6 եւ α - ZnMoO_4 միացությունների նախնական բյուրեղացման դաշտերը: Բացահայտվել են երկու էվտեկտիկ բաղադրությունների՝ 5 մոլ % ZnMoO_4 (T_b 495 °C) եւ 67 մոլ % ZnMoO_4 (T_b 610 °C) առաջացումը: Պարզված է ZnTeMoO_6 միացության յուրահատուկ դիրքը եւ Te_2MoO_7 միացության հետ ապակեզոյացման ունակությունը: Ապակեզոյացումը ընդհատվում է սառեցվող հալույթում բյուրեղական α - ZnMoO_4 առաջանալու պատճառով: Բացահայտվել է նշված կտրվածքի ապակիների ապակեացման ջերմաստիճանի եւ գծային ընդարձակման ջերմային գործակցի (ԳԸՋԳ) անոմալ փոփոխությունը: ZnMoO_4 միացության կոնցենտրացիայի ավելացմանը զուգընթաց դիտվում է ապակիների ապակեացման ջերմաստիճանի աճ՝ 15°C-ով եւ ԳԸՋԳ-ի նվազում՝ $48 \cdot 10^{-7}$, K^{-1} միավորով:

**LIQUIDUS TEMPERATURE, CRYSTALLINE PHASES AND GLASS PROPERTIES OF THE
Te₂MoO₇ - ZnMoO₄ SECTION
OF THE ZnO-MoO₃-TeO₂ SYSTEM**

M. R. HOVHANNISYAN^a, R. M. HOVHANNISYAN^a and N.B.KNYAZYAN^b

^aScientific Production Enterprise of Material Science

17 Charents st., 0025, Yerevan, Armenia

Fax: (374 – 10)551801, E – mail: hovhannisyan@netsys.am

^b M.G.Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry of NAS RA

Bld. 10, II lanes, Argutyan str., Yerevan, 0051, Armenia

Fax: (374 – 10)231275, E – mail: ionx@armline.am

DTA, X-ray and dilatographical features of glasses and crystallized glasses in Te₂MoO₇-ZnMoO₄ section of the ZnO-MoO₃-TeO₂ system have been studied. The melting diagrams of the studied section have been constructed and fields of the Te₂MoO₇, ZnMoO₄ of ZnTeMoO₆ crystallization have been revealed. Two eutectic points at 5.0 & 67.0 mol% ZnMoO₄ with melting points 495 and 610°C have been determined. The ZnTeMoO₆ occupied dominant position in the studied system and together with Te₂MoO₇ promoted to glass formation in contrast to ZnMoO₄ field of crystallization where glass formation stopped. Abnormal changes of TEC and Tg of studied glasses have been revealed: increase of Tg by 15°C resulted in inadequate decrease of TEC (20-200°C) by $48 \cdot 10^{-7}$, K⁻¹.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Inoue S, Todoroki S, Konishi T, Chu S-Z, Wada K, Kikkoin T, Yasumori. // Proceedings of the XX ICG in Kyoto, Sep. 27th-Oct 1st, 2004, PDF file №O-016-018.
- [2] Petrini G, Bart J.C.J., Pericinato P., Giordano N. // In Therm. Anal. Proc. 4th Int.Conf., Budapest, Hungary, July 8-13, 1974, v.1, p.387.
- [3] Тищенко Н.И., Сафонов В.В. // ЖНХ, 1983, v. 28, № 5, с. 1288.
- [4] Dimitriev Y., Bart J.C.J., Ivanova I., Dimitrov V. // Z.Anorg.Allgem.Chem., 1988, v. 562, p.175.
- [5] Sekiya T., Mochida N., Ogawa S.//J.Non Cryst. Solids, 1995, v.185, p.135.
- [6] Янушкевич Т.М., Жуковский В.М., Ткаченко Е.В. // ЖНХ, 1978, v. 23, №9, с. 2485.
- [7] Forzatti P., Tittarelli P. // J.Solid State Chem., 1980, v.33, p.421.
- [8] Slozhnsky J., Sliwa B. // Z. Anorg. Allg. Chem., 1978, v.438, p.295.
- [9] International Center for Diffraction Data (ICDD), PDF-2 release 2008, Version 2.0804, Pennsylvania, USA.
- [10] Dimitriev Y., Dimitrov V., Arnaudov M. // J. Mater. Sci., 1983, v. 18, p.1353.
- [11] Reichelt W., Weber T., Sohnel T., Dabritz S. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2000, v.626, p.2020.
- [12] Burger H., Kneipp K., Hobert H., Vogel W., Kozhukharov V., Neov S. // J.Non-Cryst. Solids, 1992, v. 151, №1-2, p. 134.
- [13] Nukui A., Taniguchi T., Miyata M. // J.Non-Cryst. Solids, 2001, v. 293-295, p. 255.