

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 64, №2, 2011 Химический журнал Армении

УДК 666.112.7. 262.3:535.343

ՓՏՐՍՈԴԵՐՋԱՑԻԱԿԱՆ ՍՏԵԿԼԱ ԵՎ ՍՏԵԿԼՈՔՐԻՏԱԼԼԻԿԵՍԻԿԵ  
ՄԱՏԵՐԻԱԼՆԵՐ ԱՆ ԱՕՍՆՎԵ ԱԼՅՈՄՈՅՈՐԱՏՆԻԿԱՆ ՍԻՏԵՄՆԵՐ

Н. Б. КНЯЗЯН

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна  
НАН Республики Армения  
Армения, 0051, Ереван, ул. Аргутяна 2 пер., дом 10  
Факс: (374 10) 231275, e-mail: ionx@sci.am

Поступило 11 IV 2011

Исследованы диаграммы плавкости и стеклообразования систем  $MeB_2O_4-Al_2O_3-LiF$ , где  $Me=Zn, Pb$ . Рассмотрены структура и некоторые свойства стекол и закристаллизованных стекол. Выявлено, что увеличение склонности системы к стеклообразованию связано с полимеризующим действием оксифторидных групп модификаторов в структуре стекол. Прекращение стеклообразования в бинарных и тройных системах интерпретированы с точки зрения несовместимости  $VO_3$  и  $AlO_4$  при практическом отсутствии  $VO_4$  групп. Определены кристаллические фазы при ситаллизации цинково-алюмооборатных стекол. Сделано предположение, что во фторщелочных стеклах участие фтора в электропереносе проявляется при содержании более 30 мол.%  $LiF$ .

Рис. 3, библиографических ссылок 16.

Стеклообразующие системы, содержащие одновременно  $B_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  и фториды, относятся к ранее не исследованным, а частичная замена кислорода на фтор предопределяет сложность строения стекол на основе этих систем и в ряде случаев нелинейный характер изменения ряда их свойств. При увеличении содержания катионов-модификаторов расширяется возможность системы для возникновения в стеклообразующем расплаве различных структурных конфигураций, затрудняющих процесс кристаллизации. Следовательно, в многокомпонентных системах для обеспечения локальной стабильности стеклообразного состояния в структуре между атомами должны существовать «смешанные» ковалентно-ионные связи, причем в разных стеклах они должны различаться лишь степенью ионности или ковалентности. Из оксидов двухвалентных металлов побочных групп для синтеза алюмооборатных

стекол наиболее часто применяются ZnO, CdO и PbO, придающие стеклам ряд ценных свойств, недостижимых при введении других модификаторов. Стекла отличаются легкоплавкостью, высокими оптическими параметрами, особым ходом коэффициента дисперсии, высокой поглощающей способностью к тепловым нейтронам и  $\gamma$ -лучам, анионной проводимостью и т.д. [1-3]. Понижение температуры ликвидуса систем, содержащих указанные оксиды, связывают с рыхлым строением электронных оболочек ионов  $Zn^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $Pb^{2+}$  и с их относительно сильно выраженной поляризуемостью. Исследования фазового разделения ликвационного типа во фторсодержащих боралюминатных системах показали возможность синтеза прозрачных стеклокристаллических материалов с низкими значениями ТКЛР и высокой термостойкостью. Рост кристаллической фазы до наноразмерных частиц позволяет получать прозрачный материал и не требует введения в матрицу стекла других катализаторов кристаллизации.

Одним из наиболее развиваемых направлений в исследовании твердых стеклообразных электролитов является изучение электролитов с проводимостью по катионам щелочных металлов, главным образом, лития и натрия, что обусловлено возможностью создания на их основе высокоэффективных химических источников электрической энергии. Относительно высокая устойчивость боралюминатных стекол к расплавам щелочных металлов, легкость получения пленок и капилляров делают их наиболее перспективными электролитами с высокой плотностью тока.

С целью создания новых стеклообразных и стеклокристаллических материалов с комплексом физико-химических свойств особо важным является совместное исследование областей стеклообразования и диаграммы плавкости (состояния) систем, стабильного и метастабильного разделения, эвтектических составов и полей кристаллизации соединений, физико-химических свойств стекол и продуктов их направленной кристаллизации.

В данной работе рассматриваются системы  $MeB_2O_4-Al_2O_3-LiF$ , где  $Me-Zn, Pb$ . Исследованы стеклообразование и диаграмма плавкости систем, выявлены кристаллические фазы, структура ближнего порядка в стеклах и некоторые свойства стекол и стеклокристаллических материалов.

## Экспериментальная часть

Области стеклообразования изучались методом закалки расплава в количестве 10(15 г на металлической плите. Синтез стекол проводился в платиновом тигле при 700-1200°C на воздухе из синтезированных метаборатов (“х.ч”) и фторидов марки (“ос.ч”). Потери при варке стекол от-

корректированы химическим анализом. Измерения электропроводности проводились от комнатной до нижней температуры отжига стекла на тераомметре "Е6-13А" при нагреве и охлаждении. Погрешность измерений электросопротивления составляла  $\pm 0,1$  лг. Рентгенографическое исследование продуктов кристаллизации стекол и расплавов проводилось по порошковому методу при комнатной температуре на дифрактометрах "ДРОН -2.0" и "УРС 50Н" с  $\text{CuK}\alpha$  характеристическим излучением ( $\lambda=1,542\text{E}$ ) с никелевым фильтром, при скорости съемки  $2 \text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$ . ИК-спектроскопическое исследование проводилось на приборах "UR-20" в диапазоне  $400 \div 1500 \text{ см}^{-1}$ . Образцы получались прессованием  $4 \text{ мг}$  навески с  $700 \text{ мг}$  КВг. Скорость сканирования стекол составляла  $64$ , а для продуктов кристаллизации стекол –  $160 \text{ см}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$ . ДТА порошков стекол проводился на дериватографе "Q-1500"; скорость нагрева  $10 \div 15 \text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$ , в качестве эталона применялся прокаленный оксид алюминия. Измерение температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) проводилось на дилатометре "ДКВ-4" при скорости нагрева  $3 \div 4 \text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$ .

### Обсуждение результатов

Способность системы к стеклообразованию во многом определяется преобладанием в ней направленных и близкодействующих связей между атомами, температурой ликвидуса, фазовой диаграммой, указывающих путь и состояние, к которому переходит расплав при охлаждении. Как известно, чем многокомпонентнее система, тем легче она переходит в стеклообразное состояние, а структура стекла в целом находится в определенной связи с равновесной диаграммой состояния системы [4]. Условиями, благоприятствующими стеклообразованию, являются высокая вязкость расплава при температуре ликвидуса (плавления) и быстрое возрастание вязкости при охлаждении, затрудняющее его кристаллизацию. На рис. 1 приведены область образования стекол (скорость охлаждения расплава  $\sim 10 \text{ K}\cdot\text{с}^{-1}$ ) и диаграмма плавкости исследованных систем. Из рассмотрения областей образования стекол видно, что они непрерывны и расположены между псевдобинарными системами концентрационного треугольника. И в бинарных  $\text{ZnB}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{LiF})$ ,  $\text{PbB}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{LiF})$ , и в тройных системах обнаружена одна и та же закономерность: в присутствии крупного катиона свинца с высокой поляризуемостью характерны большие области стеклообразования. В данном случае проявляется «эффект температуры ликвидуса» [5], а именно, относительное повышение стеклообразующей способности системы в области эвтектик, из чего следует, что для образования стекол из расплава нужны низкие температуры ликвидуса при высоких значениях энергии связей элементов системы.

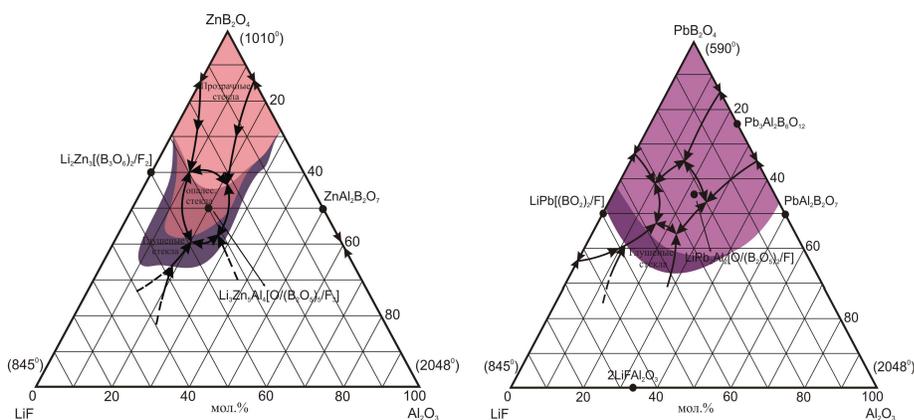


Рис. 1. Область образования стекол и диаграмма плавкости систем: а–  $\text{ZnB}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiF}$ ; б–  $\text{PbB}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiF}$ .

По сути, энергия одинарной связи не является четким и единственным критерием для стеклообразования, в частности, температура плавления является дополнительной информацией о структурно-химической стабильности стеклообразующего вещества. Следовательно, для оценки стеклообразующей способности системы необходимо также учитывать фазовую диаграмму (или диаграмму плавкости), определяющую состояние, к которому расплав стремится при охлаждении. Данные по диаграммам состояния позволили выявить поля первичной кристаллизации сосуществующих фаз и тройные эвтектики, на основе которых были разработаны практические составы стекол. Исходные метабораты  $\text{ZnB}_2\text{O}_4$  и  $\text{PbB}_2\text{O}_4$ , в отличие от боратов щелочно-земельных металлов, имеют относительно низкие температуры плавления и стеклуются на воздухе. В бинарных системах с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  эвтектические составы образуются при 15 ( $\text{ZnB}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), 15 и 35 мол.% ( $\text{PbB}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) содержании оксида. Температурные максимумы на кривых ликвидуса системы  $\text{PbB}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$  при 670 и 985°C соответствуют образованию новых тройных конгруэнтно-плавящихся соединений  $\text{Pb}_3\text{Al}_2\text{B}_6\text{O}_{12}$  и  $\text{PbAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ , а в системе  $\text{ZnB}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$  образуется одно тройное соединение  $\text{ZnAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ , плавящееся без разложения при 1258°C. Стеклообразование прекращается при резком увеличении температуры ликвидуса систем на 165 ÷ 220°C. В бинарных системах с LiF в областях стеклования эвтектические составы образуются при содержании 15 ( $\text{ZnB}_2\text{O}_4\text{-LiF}$ ) и 33 мол.% ( $\text{PbB}_2\text{O}_4\text{-LiF}$ ) LiF. При содержании 40 и 50 мол.% LiF в бинарных системах с  $\text{ZnB}_2\text{O}_4$  и  $\text{PbB}_2\text{O}_4$  соответственно образуются конгруэнтно плавящиеся соединения  $\text{Li}_2\text{Zn}_3[(\text{B}_3\text{O}_6)_2/\text{F}_2]$  и  $\text{LiPb}[(\text{B}_3\text{O}_6)_2/\text{F}]$ , структура которых строится полиионами из  $\text{BO}_3$ -треугольников с добавочными анионами фтора [6]. Следовательно, стеклообразование имеет место при определенном соот-

ношении тетрагональных и тригональных групп, и при наличии только  $\text{ВО}_3$  групп стеклообразование прекращается [7].

Стабильная ликвация, которая имеет место в бинарных системах  $\text{MeO}-\text{В}_2\text{О}_3$ , также проявляется в высокофторидной части псевдобинарных и тройных систем, однако она переходит в метастабильную форму, и область прозрачных стекол ограничивается образованием опалесцирующих и глушенных стекол. Расслаивание, которое ограничивает область прозрачных стекол, практически устраняется при переходе в высокоалюминатную область составов. Качественно ликвацию можно рассматривать, как результат образования в стеклообразующем расплаве структурно-несовместимых групп. Узкая область прозрачных стекол в цинковоборатной системе объясняется способностью ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Zn}^{2+}$ , ввиду их малых ионных радиусов, образовывать собственные полиэдры с низким координационным числом ( $\text{LiO}_4$  и  $\text{ZnO}_4$ ), которые могут встраиваться в сетку стекла, увеличивая склонность системы к фазовому разделению [8]. Устранение метастабильной ликвации при высоком содержании в стекле  $\text{Al}_2\text{O}_3$  связывается нами со способностью  $\text{AlO}_4$  групп образовывать с борокислородными группами  $\text{BO}_4$  и  $\text{BO}_3$  единый пространственный каркас. При этом катионы модификаторов ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ ) локализуются вблизи  $\text{AlO}_4$  и  $\text{BO}_4$  тетраэдров, компенсируя их отрицательный заряд. Сравнительно узкая область стеклообразования при совместном присутствии  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , обладающих большой силой поля, по-видимому, связана с трудностью реализации тетраэдрической координации как алюминия, так и бора. Стабильность стекол и большая область прозрачных стекол при высоком содержании  $\text{LiF}$  в свинецсодержащей системе объясняются особенностями химической связи  $\text{Pb}-\text{O}$ , так и низкими значениями температуры ликвидуса системы. Два внешних электрона свинца являются причиной высокой поляризуемости катиона, что приводит к возникновению дополнительных диполей, и связи  $\text{Pb}-\text{O}$  приобретают ковалентный характер с большей направленностью [9]. Структурные группы  $\text{PbO}_4$  в этом случае обеспечивают дополнительную полимеризацию стеклообразующего расплава.

Сравнение ИК-спектров поглощения исходных кристаллических метаборатов цинка, свинца и стекол соответствующих составов позволяет сделать заключение о сохранении основных характеристик ближнего порядка при переходе кристаллических соединений в стеклообразное состояние. На ИК-спектрах (рис. 2) проявляются полосы поглощения, характерные для состояния бора в тройной  $\text{BO}_3$  и в четверной координации  $\text{BO}_4$ . Полосы поглощения с максимумами в диапазоне  $1360(1150 \text{ см}^{-1})$ , вместе с полосой в области  $700 \text{ см}^{-1}$ , относятся к проявлению колебаний связей  $\text{B}-\text{O}$  в треугольниках  $\text{BO}_3$ , а с максимумами в диапазоне  $1100 (800 \text{ см}^{-1})$  – к колебаниям связей  $\text{B}-\text{O}$  в тетраэдрах  $\text{BO}_4$ .

Область  $700 \pm 400 \text{ см}^{-1}$  связана с проявлением деформационных колебаний В-О в боратных группировках. Валентные колебания атомов в алюмоокислородных и оксифторных группах проявляются в области  $870 \pm 650 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{Al}(\text{O},\text{F})_4$  и в области  $650 \pm 400 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{Al}(\text{O},\text{F})_6$ . В этой же области проявляются валентные колебания связей Me-O, Me-F в оксифторных группах модификаторов [10].

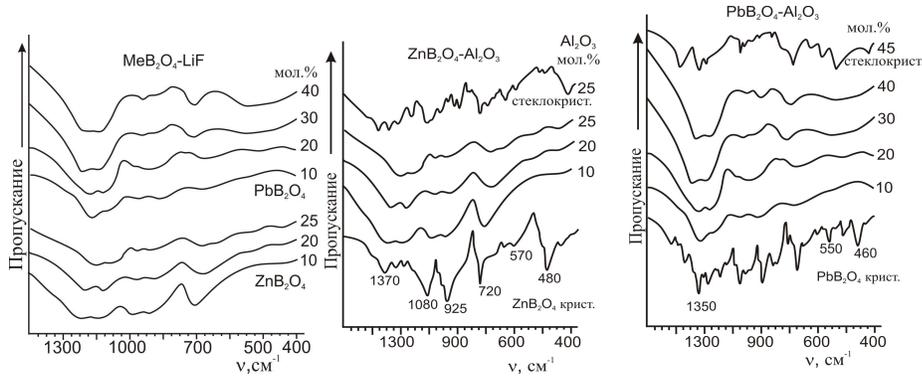


Рис. 2. ИК-спектры поглощения стекол систем  $\text{MeB}_2\text{O}_4\text{-LiF}$  (Me-Zn,Pb);  $\text{MeB}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Me-Zn,Pb).

Исходя из вида спектров поглощения стекол псевдобинарных систем  $\text{MeB}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$  можно сделать заключение о последовательном уменьшении соотношения  $\text{BO}_4/(\text{BO}_3+\text{BO}_4)$  при увеличении концентрации  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Наиболее существенные изменения происходят в области  $1100:800 \text{ см}^{-1}$  (уменьшается общая интенсивность полосы), и проявляется полоса поглощения с максимумом  $850 \text{ см}^{-1}$  и в области  $1500:1200 \text{ см}^{-1}$  (усиливаются полосы поглощения с максимумом  $1350$  и  $1250 \text{ см}^{-1}$ ). Следовательно, в присутствии оксида алюминия образование тетраэдров  $\text{BO}_4$  в структуре стекла подавляется [7]. Рост содержания фторида  $\text{LiF}$  в стекле также приводит к уменьшению интенсивности в диапазоне  $1100:800 \text{ см}^{-1}$  и усилению интенсивности поглощения с максимумом  $430:410 \text{ см}^{-1}$  и полосы  $600:500 \text{ см}^{-1}$ . Появление плеча в области  $650:500 \text{ см}^{-1}$  связывается с проявлением колебаний оксифторных группировок  $\text{Li}(\text{O},\text{F})_4$ , участвующих в построении сетки стекла. При содержании фторида лития более 15 ( $\text{ZnB}_2\text{O}_4\text{-LiF}$ ) и 35 ( $\text{PbB}_2\text{O}_4\text{-LiF}$ ) мол.% в продуктах кристаллизации стекол послеэвтектических составов образуются фторбораты.

Для большинства стеклокристаллических материалов, содержащих фториды, процессу зарождения кристаллов предшествуют метастабильная ликвация и разделение исходного стекла на аморфные составляющие [11]. Для процесса метастабильной ликвации стекол характерны все закономерности фазового разделения, присущие стабильной ликвации расплавов, с одной лишь разницей, что фазовое разделение в дан-

ном случае происходит при более высоких значениях вязкости. Низкие скорости диффузии при высоких значениях вязкости стеклообразующего расплава обуславливают образование тонкодисперсной структуры, в которой одна фаза распределена в другой. При исследовании кристаллизационной способности стекол системы  $ZnB_2O_4-Al_2O_3-LiF$  выявлено, что для возбуждения кристаллизации в области трансформации стекла и получения дисперсной структуры материала перспективны стекла, содержащие не более 20-25% LiF. При более высоких концентрациях фторида процессы фазового разделения идут с излишне высокими скоростями и трудно поддаются контролю. Исследовались стекла, содержащие от 20 до 28,5 мол.%  $Al_2O_3$ , которые подвергались двухступенчатой термической обработке. На рис.3.б представлены зависимости относительного удлинения закристаллизованного стекла состава  $ZnB_2O_4-60, Al_2O_3-25, LiF-15$  мол.% в разных режимах термообработки. Как видно из приведенных кривых, ход изменения значений  $\Delta l/l$  практически одинаков, с увеличением времени термообработки значения относительных удлинений образцов уменьшаются. Однако при длительной термообработке ( $900^\circ C$ , выдержка 6 ч, кр.4) значения  $\Delta l/l$  закристаллизованного образца резко увеличиваются, что связывается с увеличением количества стеклофазы в стеклокристалле при высоких температурах кристаллизации. Выявлено, что первичной кристаллической фазой является алюмоборат цинка  $ZnAl_2B_2O_7$ , в структуре которого определяющими являются цепочки из  $BO_3$  и  $AlO_4$ , а при дальнейшей термообработке выделяется  $Li_2Zn[Al_2B_6O_{13}/F]_2$ . Следовательно, на первой стадии термической обработки стекла, расположенного в поле кристаллизации алюмобората, происходит насыщение ионами лития и фтора фазы, богатой бором; далее кристаллизуется литиевый цинкалюмоборат.

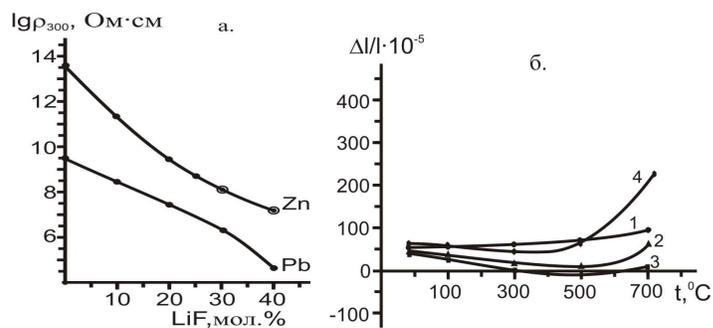


Рис. 3. а-Зависимости  $lg\rho_{300}$  от состава стекол систем  $MeB_2O_4-LiF$  ( $Me-Zn,Pb$ ); б-относительные удлинения закристаллизованных стекол: 1 –  $850^\circ$ , 2 ч; 2 –  $850^\circ$ , 4 ч; 3 –  $900^\circ$ , 2 ч; 4 –  $900^\circ$ , 6 ч.

Выделившиеся алюмобораты отличаются значительной асимметрией строения кристаллической решетки, а образование в частично

закристаллизованном стекле частиц новой, более неупорядоченной фазы приводит к увеличению температуры деформации и снижению ТКЛР ситаллов. Управляя процессами кристаллизации стекла на стадии выделения  $ZnAl_2B_2O_7$  и  $Li_2Zn[Al_2B_6O_{13}/F]_2$ , получены стеклокристаллические материалы с ТКЛР (15-30)  $K^{-1}$ .

Анализ влияния природы двухвалентных катионов на транспортные свойства литийборатных стекол показывает, что проводимость растет с ростом электроотрицательности и поляризуемости катионов. Считается, что вводимые катионы образуют собственные координационные полиэдры, служащие отрицательно заряженными позициями для ионов щелочного металла, степень диссоциации которых будет зависеть от электроотрицательности модифицирующих катионов [12]. Наиболее высокой электропроводностью отличаются стекла с низкой температурой стеклования, и такая зависимость – повышение проводимости при понижении температур стеклования, характерна для большинства ионопроводящих стеклообразных систем. Многочисленными исследованиями фторсодержащих щелочно-боратных стекол показано, что перенос тока осуществляется преимущественно ионами металла, и лишь в составах, содержащих более 40 мол.% фторидов, в переносе тока начинают принимать участие ионы фтора [12,13]. Как видно из приведенных зависимостей (рис. 3а), при содержании LiF более 30 мол.% на кривой зависимости  $\lg(-\text{состав})$  в свинцовоборатной системе наблюдается перегиб, указывающий на усиление влияния фторида лития на электрическую проводимость стекол. ЯМР-спектры стекол систем  $MeB_2O_4-LiF$  ( $Me - Zn, Cd, Pb$ ) показали сходную структуру их анионной подсистемы, а также две структурно-неэквивалентные позиции фтора, из которых более подвижными являются ионы фтора, координирующие щелочной катион [14]. По-видимому, в первой области составов в стеклах обеих систем перенос тока осуществляется только катионами лития образующихся при диссоциации полярных групп  $[BO_4]Li^+$ ,  $[B(O,F)_4]Li^+$ . Во второй области составов стекол при высоком содержании фторида преимущественно образуются  $[BO_{3/2}O^-]Me^{2+}F$ ,  $[BO_{3/2}F]Me^{2+}$ ,  $[BO_{3/2}F]Li^+$  и  $[Me(O,F)_6]$  группы, в которых анионы фтора слабо закреплены и более активно принимают участие в электропереносе. В цинквооборотной системе стекла, содержащие 30 и 40 мол.% LiF, получены при более высоких скоростях охлаждения расплава ( $\sim 100 \text{ град}(c^{-1})$ ), и как видно из рис. 3а, перегиба на зависимости  $\lg(-\text{состав})$  не наблюдается, что связано с одновременным присутствием катионов  $Li^+$  и  $Zn^{2+}$ , способных строить в структуре стекла  $[Me(O,F)_4]$  группы с низкой подвижностью фтора и лития.

Источники тока с литиевым и натриевым катодом и анодом из серы, селена или теллура могут функционировать лишь при использовании твердого электролита, способного выдерживать высокие температу-

ры. С ростом температуры резко возрастает скорость протекания электродных реакций и, следовательно, рабочая плотность тока, в конечном счете, значительно улучшает все характеристики аккумулятора. Кристаллические твердые электролиты на основе литий-силикатных систем могут использоваться в высокотемпературных батареях до 750-800°C ввиду высокой химической устойчивости к расплаву лития и высокой температуры ликвидуса системы [15]. Стеклообразные вещества достаточно стойки в расплаве лития, однако с повышением температуры литийсодержащие стекла становятся термодинамически нестабильны по отношению к расплаву. На основе исследования свойств стекол системы  $PbB_2O_4-Al_2O_3-LiF$  разработан литийпроводящий стеклообразный электролит с высокой химической и кристаллизационной устойчивостью. Для удаления  $OH^-$  групп из стеклообразующего расплава и снижения температур варки и стеклования в составе стекла  $PbO$  частично заменен  $PbF_2$  [16]. Стекла отличаются низкими температурами варки и стеклования (900 и 350°C, соответственно). В области рабочих температур стеклообразного твердого электролита (330-280°C) удельное сопротивление составляет  $(2,5-6,5) \cdot 10^4 \text{ Ом/см}$ . С повышением температуры электросопротивление и вязкость стекол уменьшаются, однако их абсолютные значения остаются в области для твердого стекла.

**ԱԼՅՈՒՄԱԲՈՂՄԱՅԻՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐԻ ՀԻՄՔՈՎ ՖՏՈՂ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՊԱԿԻՆԵՐ ԵՎ ԱՊԱԿԵՐՈՒՐԵՂԱՅԻՆ ՆՅՈՒԹԵՐ**

**Ն. Բ. ԿՆՅԱԶՅԱՆ**

Ուսումնասիրվել են  $MeB_2O_4-Al_2O_3-LiF(Me-Zn,Pb)$  համակարգերի վիճակի դիագրամները և ապակեգոյացումը: Հետազոտվել են ապակիների և ապակեբյուրեղային նյութերի կառուցվածքը և որոշ հատկությունները: Պարզվել է, որ համակարգի ապակեգոյացման նկատմամբ հակվածության աճը կապված է ապակու կառուցվածքում մոդիֆիկատորների օքսիֆտորիդային խմբերի պոլիմերացնող ազդեցությամբ: Բինար և եռկոմպոնենտ համակարգերում ապակեգոյացման ընդհատումը մեկնաբանվել է  $BO_3$  և  $AlO_4$  խմբերի անհամատեղելիությամբ, երբ գործնականորեն կառուցվածքում բացակայում են  $BO_4$  խմբերը: Վերծանվել են ցինկայումաբորատային ապակիների սիտալացման արդյունքում անջատված բյուրեղական ֆազերը: Ենթադրվում է, որ ֆտորալկալիական ապակիներում  $LiF$  30մոլ% և ավելի քանակների դեպքում էլեկտրական լիցքերի տեղաշարժին մասնակցում են նաև ֆտորի իոնները:

# FLUORINE CONTAINED GLASSES AND GLASS CERAMICS ON THE BASIS OF ALUMINA-BORATE SYSTEMS

N. B. KNYAZYAN

M.G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry NAS RA  
10, d.2, Argutyan Str., Yerevan, 0051, Armenia  
Fax: ( 374 10) 231275, e-mail: ionx@sci.am

Fusibility and glass formation curves of  $\text{MeB}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiF}$  systems, where Me is Zn, Pb have been investigated. The structure and some properties of glasses and crystallized glasses have been analyzed. It has been revealed that rise of the system tend to glass formation is caused by polymerizing action of modifiers oxy-fluoride groups in the glasses structure. Glass formation stopping in binary and ternary systems is interpreted from the stand point of  $\text{BO}_3$  and  $\text{AlO}_4$  inconsistency at practical lack of  $\text{BO}_4$  groups. The crystalline phases have been defined at zinc-alumina-borate glasses ceramization. It has been assumed, that in fluorine-alkaline glasses fluorine participating in electromigration exerts at LiF contents of more than 30 mol.%.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Журавлев Г.И. // ЖВХО им. Менделеева, 1982, т 25, №5, с.518.
- [2] Оганесян Р.М., Князян Н.Б., Костанян К.А. // Хим. ж. Армении, 2007, т. 60, №4, с. 648.
- [3] Стивенсон Дж.П. // Стекло и керамика, 1994, №7-8, с. 45.
- [4] Дембовский С.А., Четкина Е.А. Стеклообразование. М., Наука, 1990, с.279.
- [5] Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы М., Мир, 1970, с.312.
- [6] Кондратьева В. В. Рентгенометрический определитель боратов. Л., Недра, 1989, с.248.
- [7] Князян Н.Б. // Хим. ж. Армении, 2001, т.54, №1-2, с. 36
- [8] Клюев В.П., Певзнер Б.З. // Физика и химия стекла, 2002, т. 28, №4, с.295.
- [9] Григорьян С. А., Князян Н. Б., Халилев В. Д. // Арм хим. ж., 1988, т. 41, №7, с.328.
- [10] Костанян К. А., Князян Н. Б., Мурадян С.Г., Гаспарян Л.А. // Хим. ж. Армении, 2004, т.57, №1-2, с.14.
- [11] Саркисов П.Дж. // Труды Межд. конф. “Наука и технология силикатных материалов”. М., Изд.ЦПО, 2003, с.54.
- [12] Соколов И.А., Мурин И.В., Мельникова Н.А., Пронкин А.А. // Физика и химия стекла, 2002, т. 28, 15, с.424.
- [13] Пронкин А.А., Нараев В.Н., Мурин И.В., Соколов И.А. // Физика и химия стекла, 2000, т. 26, №3, с.385.
- [14] Вopilov В.А., Гурова Н.Н., Князян Н.Б., Григорьян С.А. // Труды Всес. конф. “Физ-химия ионных расплавов и твердых электролитов”. Свердловск, 1987, т. 3, ч. 1, с. 119.
- [15] Садуорс Дж., Тили А. Сернонатриевые аккумуляторы. М., Мир, 1988, с.672.
- [16] Гаспарян Л.А., Мурадян С.Г., Князян Н.Б., Костанян К.А. Стекло, Патент РА, № 6018 А2, 2007.