ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես **64, 1 3, 2011** Химический журнал Армении

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 666.1+681.7.035

BaO–B_2O_3–2AlF_3(3LaF_3 ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ԱՊԱԿԵԳՈՅԱՑՄԱՆ ՏԻՐՈՒՅԹԻ, ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՍՏԱՑՎԱԾ ԱՊԱԿԵԲՅՈՒՐԵՂԱՅԻՆ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԱՅԻՆ ԵՎ ԷԼԵԿՏՐԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Կ. Ա. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

ՀՀ ԳԱԱ Մ.Գ. Մանվելյանի անվ. Ընդհանուր և անօրգանական քիմիայի իֆստիտուտ
Հայաստան, 0051 Երևան, Արղության փ., 2-րդ նրբ., տուն թիվ 10
E-mail: nalkar2007@yandex.ru

Ներկայացված է 10 II 2011

Ուսումնասիրվել է BaO–B_2O_3–2AlF_3·3LaF_3 համակարգի ապակեգոյացման տիրույթը: Դիֆերենցիալ ջերմային և ռենտգենաֆազային անալիզների միջոցով կառուցվել է նշված համակարգի վիճակի դիագրամը: Իրականացվել է ապակիների ուղղորդված մոնոֆազային բյուրեղացում: ՈՒսումնասիրվել են սինթեզված ապակիների և նրանց հիման վրա ստացված ապակեբյուրեղային նյութերի դիէլեկտրիկ հատկությունները ջերմաստիճանային լայն տիրույթում: Պարզվել է, որ ստացված ապակեբյուրեղային նյութերը առանձնանում են բևեռային կառուցվածքով և վառ արտահայտված սեգնետոէլեկտրական հատկություններով:

Նկ.3, աղ.1, գրակ. 8.

Տեխնիկայում սեգնետո-, պիեզոէլեկտրական նյութերի հանդեպ հետզհետե ավելացող պահանջարկը և նրանց հատկությունների ֆունկցիոնալ լիարժեքությունը թույլ են տալիս նրանց հիման վրա ստեղծել ավտոմատիկայում, էլեկտրոնիկայում և հաշվողական տեխնիկայում կիրառվող սարքավորումների ընդարձակ դաս: Դա է պատճառը, որ հետազոտողներին մղում է այդ նպատակին ծառայող համապատասխան նյութերի համակարգված որոնմանը:

Փորձերի և հետազոտությունների արդյունքների հիման վրա բացահայտվել է ֆտոր իոնի յուրահատուկ ազդեցությունը բորատային ապակեգոյացնող համակարգերում ապակեգոյացման և բյուրեղացման երևույթների, ապակիների կառուցվածքի և հատկությունների վրա: Ներկայումս քիչ են ուսումնասիրված հողալկալիական

մետաղների ֆտորիդներ պարունակող ապակեգոյացնող համակարգեր, որոնց հիման վրա կարելի է ստանալ նոր տիպի ապակեբյուրեղային նյութեր՝ օժտված բնեռային կառուցվածքով, վառ արտահայտված ոչ գծային օպտիկական հատկություններով, բարձր էլեկտրահաղորդականությամբ ջերմաստիճանային լայն միջակայքում, փոքր դիէլեկտրիկ կորուստներով, դիէլեկտրիկ թափանցելիության բարձր արժեքներով և այլն [1,2]:

Հետևաբար, ակտուալ է ապակիների ուղղորդված բյուրեղացման արդյունքում ստանալ ապակեբյուրեղային նյութեր, որոնք իրենց հատկություններով համադրելի են իրենց ավելի թանկարժեք մոնոբյուրեղային նմանակների հետ, սակայն ավելի էժան են:

Տվյալ աշխատանքի նպատակն է բազմակողմանիորեն ուսումնասիրել ֆտոր պարունակող բարիում ալյումինիում լանթանբորատային համակարգի ապակեգոյացման գործընթացները, ապակիների կառուցվածքային առանձնահատկությունները, ֆիզիկաքիմիական և էլեկտրական հատկությունները, ինչպես նաև նրանց հիման վրա սինթեզել ապակեբյուրեղային նյութեր, որոնք օժտված են բնեռային կառուցվածքով, ցուցաբերում են սեգնետոէլեկտրական հատկություններ և իրենց կառուցվածքով և հատկություններով մոտ են ստիլուէլիտ միներալին:

Փորձնական մաս

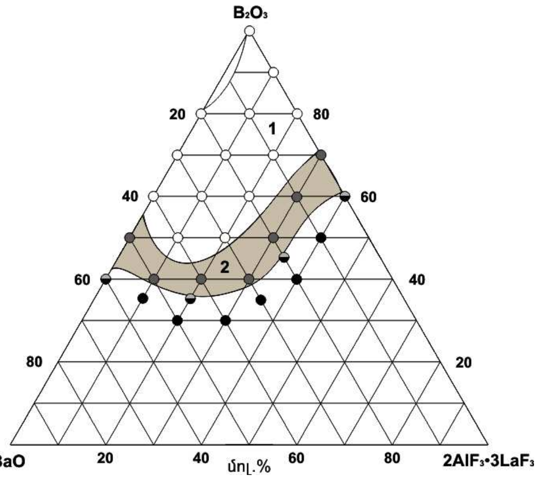
Ապակիները եփվել են էլեկտրական վառարանում սիլիտային տաքացուցիչներով, 950-1150 ^{0}C ջերմաստիճանում, պլատինե տիգելի մեջ 30-60 *րոպե* տևողությամբ: Ապակեհալույթը լցվել է գրաֆիտե կաղապարի մեջ, որը նախապես տաքացվել էր մինչև թրծման ջերմաստիճան: Քանի որ կորունդե տիգելից Al_2O_3-ը կարող է փոխազդել ապակեգոյացնող քիմիապես ակտիվ հալույթների հետ, ապա ապակեգոյացման տիրույթի ճշգրիտ սահմանները որոշելու համար ամբողջ համակարգի ապակիները եփվել են պլատինե տիգելի մեջ: Այս հանգամանքը նպաստել է սինթեզված ապակու և բովախառնուրդով հաշվարկված համապատասխան ապակիների բաղադրությունների համարժեքությանը:

Հաշվի առնելով բորի և ֆտորի միացությունները բարձր թռչելիությունը, օգտագործվել է նախապես սինթեզված բարիումի մեթաբորատ՝ BaB_2O_4, իսկ AlF_3–ի և LaF_3–ի փոխարեն՝ ներմուծվել մեր կողմից նախապես սինթեզված $2AlF_3{\cdot}3LaF_3$ նոր քիմիական միացությունը, որը հալվում է առանց քայքայվելու (կոնգրուենտ) 1130^{0}C-ում: Այս ամենի շնորհիվ ապակու եփման ժամանակ բարձր ջերմաստիճանային հալույթի թռչելիությամբ պայմանավորված կորուստները 3-5 զանգվ.%- ից նվազել են մինչ և 0,8-1 *զանգվ.*% երկկոմպոնենտ համակարգում և չեն գերազանցել 0,6 *զանգվ.*% եռկոմպոնենտ համակարգում: Օգտագործվել են քիմիապես մաքուր ելանյութեր՝ բորաթթու՝ H_3BO_3, բարիումի օքսիդ՝ BaO, ալյումինիումի և լանթանի ֆտորիդներ՝ AlF_3 և LaF_3:

Ապակեգոյացման տիրույթը որոշելու համար ապակիները եփվել են 10-15 *գ* քանակությամբ, ապակեհալույթը դատարկվել է սառը մետաղյա սալի վրա: Սինթեզված ապակիների կտորների նմուշները ուսումնասիրվել և գնահատվել են МБС-9 բինոկուլյար մանրադիտակի օգնությամբ:

$BaO–B_2O_3–2AlF_3{\cdot}3LaF_3$ համակարգում (նկ.1) ապակեգոյացման տիրույթը գտնվում է հետևյալ միջակայքերում՝ $BaO–B_2O_3$ կտրվածքով մինչև 44 *մոլ.*% BaO ներմուծելիս

ստացվում են հոմոգեն թափանցիկ ապակիներ: B_2O_3–$2AlF_3{\cdot}3LaF_3$ կեղծ բինար համակարգում ապակեգոյացումն ընթանում է մինչև 25 *մոլ.*% $2AlF_3{\cdot}3LaF_3$ պարունակող բաղադրությունը: Ֆտորիդի ավելի բարձր քանակների ներմուծումը հանգեցնում է ապակեգոյացնող հալույթի բյուրեղացմանը [7,8]:



1 – թափանցիկ ապակիների տիրույթ,
2 – խլացված ապակիների տիրույթ
○ – ապակի
● – խլացված ապակի
◒ – ապակի մասնակի բյուրեղացմամբ
● – լրիվ բյուրեղացում հալույթը դատարկելիս

Նկ. 1. BaO–B_2O_3–$AlF_3/3LaF_3$ համակարգի ապակեգոյացման տիրույթը

Ապակիների դիֆերենցիալ ջերմային անալիզն (ԴԹԱ) իրականացվել է Պաուլիկ-Պաուլիկ-Էրդեյ համակարգի Q-1500 դերիվատոգրաֆով: Որպես էտալոն օգտագործվել է 1200^{0}C-ում թրծված Al_2O_3: Տաքացման արագությունը կազմել է 15^0/*րոպե*:

Բյուրեղացված ապակիների ռենտգենաֆազային չափումները կատարվել են սենյակային ջերմաստիճանում ДРОН–2,0 դիֆրակտոմետրով (λCuK_α): Չափման սահմանները $10 \leq 2\theta \leq 80$ անկյան տակ I = 20 μA, U = 30 mV: Ցուցմունքի գրանցման արագությունը կազմել է 2^0/*րոպե*:

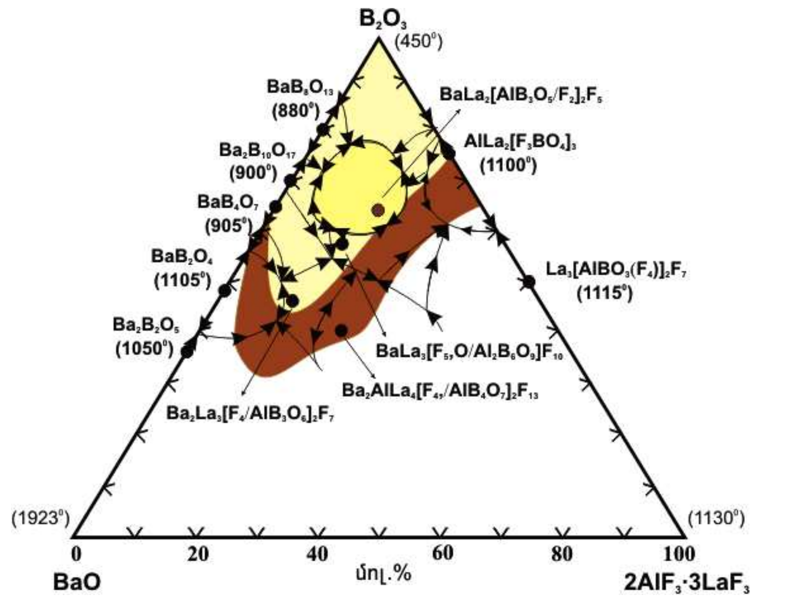
Ապակիների ֆիզիկաքիմիական հատկությունների համար ապակու համապատասխան նմուշները ստացվել են տվյալ ապակեհալույթը լցնելով նախապես տաքացված գրաֆիտե կաղապարների մեջ, որոնք այնուհետև թրծաթողվել են СНОЛ տիպի մուֆելային վառարանում:

Ապակիների էլեկտրական դիմադրության չափումները կատարվել են E6-13A տերաօհմաչափով, հաստատուն հոսանքի տակ, 100-550^{0}C ջերմաստիճանային միջակայքում: Որպես նմուշներ օգտագործվել են երկկողմ հարթ զուգահեռ սկավառակներ 2-2, 5*մմ* և 20*մմ* տրամագծով, որոնք նախապես երկու կողմից ծածկված են եղել գրաֆիտի շերտով: Նմուշները հաստատունի են բերվել 30 *րոպեի* ընթացքում, չափման ջերմաստիճանի ճշտությունը կազմել է ±0,5^{0}C:

Ապակիների դիէլեկտրիկ կորուստների տանգենսը ($tg\delta\alpha$) և ունակությունները (C_x) չափվել են E7-11 չափիչ սարքավորման միջոցով:

Ստացված արդյունքները և դրանց քննարկումը

$BaO–B_2O_3–2AlF_3·3LaF_3$ համակարգի ապակիների բյուրեղացված նմուշների ռենտգենաֆազային ուսումնասիրությունները ցույց են տալիս, որ նշված համակարգում առաջանում են կոնգրուենտ հալվող $BaLa_2[AlB_3O_5/F_2]_2F_5$ (1040^0C), $BaLa_3[F_5,O/Al_2B_6O_9]F_{10}$ (1100^0C), $Ba_2La_3[F_4/AlB_3O_6]_2F_7$ (1150^0C), $Ba_2AlLa_4[F_4/ AlB_4O_7]_2F_{13}$ (1210^0C) միացությունները, որոնք բոլորն էլ գտնվում են եռկոմպոնենտ համակարգի ապակեգոյացման տիրույթում:



Նկ. 2. $BaO–B_2O_3–2AlF_3·3LaF_3$ համակարգի վիճակի դիագրամը

Ինչպես երևում է $BaO–B_2O_3–2AlF_3·3LaF_3$ համակարգի վիճակի դիագրամից (նկ.2(, $BaLa_2[AlB_3O_5/F_2]_2F_5$ միացությունը գտնվում է $2AlF_3·3LaF_3$=20 մոլ.% հաստատուն կտրվածքի վրա: Նշված միացության կառուցվածքային և ֆիզիկաքիմիական ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ այն օժտված է բնեռային կառուցվածքով, ցուցաբերում է սեգնետոէլեկտրական հատկություններ և իր կառուցվածքով մոտ է ստիլուէլիտ միներալին [3,4]:

$B_2O_3–2AlF_3·3LaF_3$ կեղծ բինար համակարգի մինչև 25 մոլ.% $2AlF_3·3LaF_3$ պարունակող բյուրեղացված ապակիների ռենտգենաֆազային ուսումնասիրությունները ցույց են տալիս, որ նշված համակարգում առաջանում են կոնգրուենտ հալվող $AlLa_2[F_3BO_4]_3$ (1100^0C) և $La_3[AlBO_3(F_4)]_2F_7$ (1115^0C) միացությունները: Ֆտորիդի քանակության ավելացման հետ միաժամանակ դիֆրակտոգրամաների վրա ավելի ցայտուն են արտահայտվում AlF_3 և LaF_3 միացություններին համապատասխանող ինտենսիվությունները: Ֆտորիդի առկայությունը և նրա քանակության ավելացումը հանգեցնում է բորթթվածնական տարածական ցանցի մասնատմանը և հավանաբար դա է պատճառը, որ $2AlF_3·3LaF_3$ ավելացմանը զուգահեռ

նվազում է նաև վերը նշված բյուրեղական միացություններին համապատասխանող դիֆրակցիոն պիկերի ինտենսիվությունը:

Ուսումնասիրելով ապակեգոյացման գործընթացները նշված համակարգում պարզվել է, որ $BaO–B_2O_3–2AlF_3·3LaF_3$ համակարգի $2AlF_3·\ 3LaF_3 = 20$ մոլ.% հաստատուն կտրվածքով ստացվող ապակիները, ի տարբերություն մյուս ապակիների, առավել հակված են բյուրեղացման և ապակեհալույթը դատարկելիս նրանցում դիտվում է միկրոշերտավորում (լիքվացիա): Սակայն այս ապակիները կարելի է ստանալ նաև թափանցիկ տեսքով՝ հալույթի արագ սառեցման և միաժամանակ մամլման միջոցով: Հետագա ուսումնասիրությունների արդյունքում, հաշվի առնելով վերը նշված ապակիների կառուցվածքային և ֆիզիկաքիմիական առանձնահատկությունները, որոշվեց դրանք ընդունել որպես հիմք, բնեռային կառուցվածքով ապակեբյուրեղային նյութերի սինթեզման համար [6]: Ստորև բերված են նշված ապակիների բաղադրությունները (աղ.):

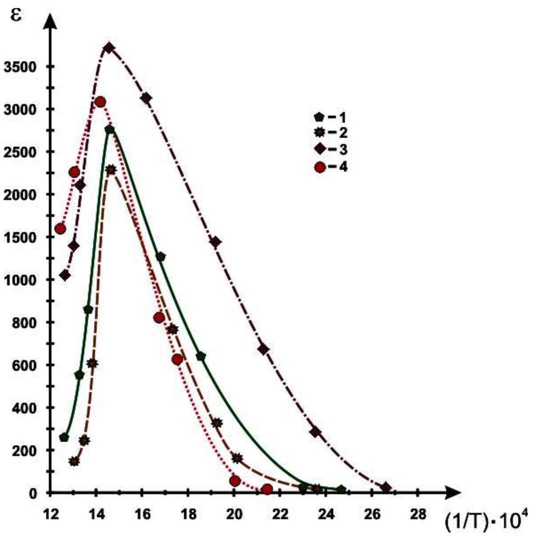
Աղյուսակ

Ապակիների բաղադրությունները (մոլ.(%)

Ապակիների նշանակումը	BaO	B_2O_3	$2AlF_3·3LaF_3$
ԱՊ-1	5	75	20
ԱՊ-2	10	70	20
ԱՊ-3	15	65	20
ԱՊ-4	20	60	20
ԱՊ-5	25	55	20

$BaO–B_2O_3–2AlF_3·\ 3\ LaF_3$ համակարգի ապակիները ենթարկվել են ուղղորդված բյուրեղացման: Ելնելով ԴՋԱ տվյալներից ընտրվել է ապակիների ջերմամշակման երկաստիճան ռեժիմ: Առաջին փուլում ապակե ֆազում առաջացել են բյուրեղային ֆազի ացենտրիկ սաղմերը, իսկ երկրորդ փուլում առաջացած բյուրեղային սաղմերի վրա տեղի է ունեցել միկրոբյուրեղների աճ: Չափվել են ստացված ապակեբյուրեղային նյութերի դիէլեկտրիկ հատկությունները ջերմաստիճանային լայն տիրույթում՝ 1-10 *ՄՀց* հաճախականությունների դեպքում:

Նկ.3-ում բերված է $BaO–B_2O_3–2AlF_3·3LaF_3$ համակարգի $2AlF_3·\ 3LaF_3=20$ մոլ.% հաստատուն կտրվածքով ստացվող ապակեբյուրեղային նյութերի դիէլեկտրիկ թափանցելիության ջերմաստիճանային կախվածությունը:



1. B_2O_3 - 75, BaO – 5
2. B_2O_3 - 70, BaO – 10
3. B_2O_3 - 65, BaO – 15
4. B_2O_3 - 60, BaO – 20

հաստատուն կտրվածքով ստացվող ապակիների դիէլեկտրիկ թափանցելիության ջերմաստիճանային կախվածությունը:

Ապակեբյուրեղային նմուշներում վառ արտահայտված սեգնետոէլեկտրական ֆազային անցման ջերմաստիճանային լայն տիրույթի ($\Delta T \sim 150^0C$) առկայությունը հաստատվում է ε (T) կախվածություններով: Նմուշների դիէլեկտրական թափանցելիու- թյան մաքսիմումները ստացվում են 420-430^{0}C u եգնետոէլեկտրական ֆազային անցման ջերմաստիճանում (Կյուրիի ջերմաստիճան՝ T_C):

Առաջին անգամ ուսումնասիրվել է BaO–B_2O_3–2AlF_3·3LaF_3 համակարգի ապակեգոյաց- ման տիրույթը, ստացված ապակիների ֆիզիկաքիմիական հատկությունների կախվածությունը բաղադրությունից:

ԴԹԱ-ի և ռենտգենաֆազային անալիզի միջոցով կառուցվել է BaO–B_2O_3–2AlF_3·3LaF_3 համակարգի վիճակի դիագրամը: Պարզվել է, որ ապակիների բյուրեղացման հետևանքով առաջանում են կոնգրուենտ հալվող նոր բյուրեղային օքսիֆտորիդային միացություններ, ինչպես եռկոմպոնենտ, այնպես էլ երկկոմպոնենտ համակարգերում:

Ստացված միացություններից $BaLa_2[AlB_3O_5/F_2]_2F_5$– ը ցուցաբերում է վառ արտահայտված սեգնետոէլեկտրական հատկություններ և իր կառուցվածքով և ֆիզիկաքիմիական հատկություններով մոտ է ստիլուէլիտ միներալին:

Իրականացվել է ապակիների ուղղորդված մոնոֆազային բյուրեղացում: ԴԹԱ տվյալների հիման վրա ընտրվել է ապակիների ջերմամշակման երկաստիճան ռեժիմ:

Ուսումնասիրվել են սինթեզված ապակիների և նրանց հիման վրա ստացված ապակեբյուրեղային նյութերի դիէլեկտրիկ հատկությունները ջերմաստիճանային լայն տիրույթում: Պարզվել է, որ ստացված ապակեբյուրեղային նյութերը առանձնանում են ֆազային անցման ջերմաստիճանային լայն տիրույթով ($\Delta T \sim 150^0C$), դիէլեկտրական թափանցելիության բարձր արժեքներով (ε~2500-4000), սեգնետոէլեկտրական ֆազային անցման զգալիորեն ցածր ջերմաստիճանով ($T_C \sim 420\text{-}430^0C$), հայտնի նմանակների ($T_C \sim 520\text{-}540^0C$) համեմատ [5]: Դա թույլ է տալիս ստանալ նոր տիպի սեգնետոէլեկտրական ապակեբյուրեղային նյութեր հատկությունների այնպիսի համադրությամբ, որը հնարավորություն է ստեղծում դրանք լայնորեն կիրառել պրակտիկայում:

ИЗУЧЕНИЕ ОБЛАСТИ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ СИСТЕМЫ $BaO–B_2O_3–AlF_3/LaF_3$, СТРУКТУРНЫХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТЕКОЛ И СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ИХ ОСНОВЕ

К. А. НАЛБАНДЯН

Впервые исследована область стеклообразования системы $BaO - B_2O_3 - AlF_3/LaF_3$, выявлена зависимость физико-химических свойств полученных стекол от их состава. Методами ДТА и РФА построена диаграмма состояния вышеуказанной системы. Установлено, что в результате кристаллизации стекол образуются конгруэнтно-плавящиеся кристаллические оксифторидные соединения как в трехкомпонентной, так и в двухкомпонентной системах. Из полученных соединений $BaLa_2[AlB_3O_5/F_2]_2F_5$ проявляет ярко выраженные сегнетоэлектрические свойства, имеет полярную структуру и своими физико-химическими свойствами близко к минералу стилвеллита.

Проводилась направленная монофазовая кристаллизация стекол. На основе данных ДТА выбран двухступенчатый режим термообработки.

В широком диапазоне температур изучены диэлектрические свойства синтезированных стекол и стеклокристаллических материалов (СКМ), полученных на их основе. Установлено, что полученные СКМ отличаются широким температурным интервалом фазового перехода ($\Delta T \sim 150^oC$), высокими значениями диэлектрической проницаемости ($\varepsilon \sim 2500 \div 4000$), значительно низкой температурой сегнетоэлектрического фазового перехода ($T_C \sim 520$-430^oC) по сравнению с известными аналогами ($T_C \sim 520$-540^oC). Это позволяет получить сегнетоэлектрические СКМ нового типа с такой совокупностью свойств, которая создает возможность для их широкого применения в практике.

THE STUDY OF GLASS-FORMING REGION OF $BaO–B_2O_3–AlF_3/LaF_3$ SYSTEM, STRUCTURAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF GLASSES AND GLASS-CERAMICS OBTAINED ON THEIR BASIS

K. A. NALBANDYAN

M. G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry of NAS RA
10, Argutyan Str., 2 district , 0051, Yerevan, Armenia
E-mail: nalkar2007@yandex.ru

We have investigated the glass-forming region of $BaO–B_2O_3–AlF_3/LaF_3$ system. The dependence of the physico-chemical properties on composition of the obtained glasses has been revealed. The state diagram of this system has been built by means of DTA and X-ray phase analysis. The crystalline oxifluoride congruent melted compounds are formed in both ternary and binary systems, as a result of the crystallization of glasses. From a number of obtained compounds, the $BaLa_2[AlB_3O_5/F_2]_2F_5$ shows excellent ferroelectric properties and has a structure and physico-chemical properties close to the stillwellite mineral.

The directed monophase crystallization of glasses has been realized. We have chosen two-stage heat treatment on the basis of DTA data.

The dielectric properties of synthesized glasses and glass-ceramics (GC) obtained on their basis have been researched. The obtained GC show a large temperature interval of the phase transition ($\Delta T \sim 150^{o}C$), high values of the dielectric constant ($\varepsilon \sim 2500 \div 4000$), considerably low temperature of ferroelectric phase transition ($T_C \sim 520\text{-}430^{o}C$), compared with the well-known analogs ($T_C \sim 520\text{-}540^{o}C$). It allows to obtain a new type of ferroelectric GC, which has the great prospect for the future application in practice.

ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

[1] *Князян Н.Б. Костанян К.А. Арутюнян Н.М. Тороян В.П.* // Фторсодержащие алюмоборатные стекла и стеклокристаллические материалы для спаев с металлами. Материалы I Международ. семинара, Ереван, 2000, с. 93.

[2] *Davis M.J., Vullo P., Mitra I.* // Journal of the American Ceramic Society, 2008, v. 91, p. 2878.

[3] *Burns P.C., MacDonald D.J., Ventura D.J.* // The Canadian Minerologist, 1993, v. 31, p. 147.

[4] *Сигаев В.Н., Стефанович С.Ю., Саркисов П.Д.* // Физика и химия стекла, 1994, т. 20, с. 582.

[5] *Sigaev V.N., Sarkisov P.D., Pernice P.* // GFER, 1999, v.233(1), p.165.

[6] *Reece M.J., Worell C.A., Hill G.J.* // Journal of the American Ceramic Society, 1996, v. 79, p. 17.

[7] *Nalbandyan K.A., Knyazyan N.B., Haroutyunyan N.M.* // Материалы II Международной конференции по химии и химической технологии. Ереван, 2010, с. 125.

[8] *Նալբանդյան Կ.Ա., Կնյազյան Ն.Բ.* // Հայկական քիմիական ընկերության առաջին գիտաժողովի նյութեր, Երևան, 2008, էջ 52.