

**СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ И СТРОЕНИЕ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ
 $\text{NaPO}_3\text{-(0.4AlF}_3\text{0.6CaF}_2\text{)}$ НА ОСНОВЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**

М. А. ПОГОСЯН

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН Республики Армения
Арения, Ереван, 0051, ул. Аргутяна, 2 пер., 10
E-mail: m_pogosyan@mail.ru

Определена область стеклообразования в системе $\text{NaPO}_3\text{-(0,4AlF}_3\text{0,6CaF}_2\text{)}$, которая ограничивается содержанием кальцийфторалюминатной эвтектики 80 мол.% включительно. Исследованиями ряда физико-химических и оптических свойств (кристаллизационная способность, плотность, мольный объем, коэффициент линейного термического расширения, температура стеклования, показатель преломления и мольная рефракция) показано, что введение фторидов уплотняет и упрочняет структуру стекол. ИК-спектры и спектры комбинационного рассеяния света (КР) показывают, что эти изменения связаны с заменой метафосфатной структуры на пиро-, ортофосфатные и фторидные группы.

Рис. 5, библиограф. ссылок 14.

Стекла щелочных фторфосфатных систем интересны как с теоретической, так и с практической точек зрения. В наших некоторых ранних работах [1-8] были представлены результаты исследований стекол на основе метафосфата лития и эвтектического соотношения метафосфата натрия и фторида лития. Были обсуждены структурные вопросы и вопросы практического применения этих стекол. Стекла этих систем легкоплавки, в подавляющем большинстве случаев они имеют линейно-цепочечную структуру.

В практическом плане они имеют широкий спектр применения. Они интересны в лазерной технике как имеющие высокую прочность к лазерному излучению, как диэлектрические покрытия на подложках из алюминия и его сплавов благодаря высокому значению термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР), как активные добавки в синтетические шлифовальные инструменты, как материалы для линейной и нелинейной оптики и т.д.

Недостатком щелочных фторфосфатных систем являются небольшие области стеклообразования. В работе [9] было показано, что в системе $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2-(0.4\text{AlF}_3:0.6\text{CaF}_2)$ можно получить стекло в присутствии лишь 5 *мол. %* метафосфата бария. Это весьма интересно и причиной тому является эвтектическое соотношение фторидов алюминия и кальция, равное 40/60 в *мол. %* (области стеклообразования в отдельных системах $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2-\text{AlF}_3$ и $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2-\text{CaF}_2$ значительно меньше и составляют 20 и 50 *мол. %* фторида, соответственно [10]). Однако стекла этой системы тугоплавки, и их синтез связан с определенными технологическими трудностями. Интересно было для обеспечения легкоплавкости и технологичности составов в качестве стеклообразующего компонента вместо $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ использовать NaPO_3 (температура плавления $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2=880^\circ\text{C}$, $\text{NaPO}_3=625^\circ\text{C}$).

Таким образом, целью данной работы является исследование стеклообразования и ряда физико-химических свойств стекол в системе $\text{NaPO}_3-(0.4\text{AlF}_3:0.6\text{CaF}_2)$.

Определение области стеклообразования проводилось путем отливки расплава стекла в количестве 10-15 г на холодной металлической плите. Стекла для этой цели варились в стеклоглеродных ампулах марки СУ-2000 при температурах 900-1200°C с выдержкой 25-30 мин в электрической печи с карборундовыми нагревателями. Оценка стеклообразования проводилась визуально. Образцы для исследования варились в тех же условиях и отжигались в муфельной печи при температурах 280-350°C в зависимости от состава.

В качестве сырьевых материалов использовались промышленные реактивы марок «ч.», «х.ч.» и «ос.ч.». Потери веса при стеклообразовании от улетучивания компонентов варьировались в пределах 0.5-3% в зависимости от состава стекла.

Кристаллизационная способность стекол определялась визуально политермическим методом при выдержке их в корундовых лодочках в градиентной трубчатой печи в течение 30 мин.

Плотность стекол (d) определялась гидростатическим взвешиванием в керосине. Погрешность результатов определения плотности от варки к варке составляла $\pm 3 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$.

Мольный объем стекол рассчитывался по формуле:

$$V_{\text{ст.}} = (\sum M_i \cdot \gamma_i) / d \text{ (см}^3\text{/моль)}$$

где M_i – молекулярные веса компонентов, входящих в состав стекол; γ_i – содержание этих компонентов в стекле в молярных долях; d – плотность, г/см^3 .

Показатель преломления стекол (n_D) измерялся иммерсионным методом и на рефрактометре “ИРФ-23”. Погрешность измерений показателя преломления от варки к варке составляла $\pm 5 \cdot 10^{-4}$.

Расчет мольной рефракции (R) производился по формуле Лорентца-Лоренца:

$$R = [(n_D^2 - 1) / (n_D^2 + 2)] \cdot M/d \text{ (см}^3\text{)},$$

где M – молекулярный вес стекла, g ; d – плотность стекла g/cm^3 .

Термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР) измерялся на вертикальном кварцевом dilatометре “ДКВ-4А”. Погрешность результатов ТКЛР в интервале 50-150°C составляла $\pm 5 \cdot 10^{-7} \text{ град.}^{-1}$, а погрешность dilatометрической температуры стеклования – $(t_g) \pm 7-10^\circ\text{C}$.

ИК-спектроскопическое исследование стекол проводилось на приборе “UR-20” в диапазоне 400-1600 см^{-1} . Навеска стекла измельчалась в металлической вибромельнице в течение 3 мин 4 мг измельченного стекла запрессовывалось вместе с 700 мг КВг. Скорость съемки составляла 64 $\text{см}^{-1}/\text{мин}$.

Спектры комбинационного рассеяния были сняты на спектрометре “Coderg”.

Рентгенофазовое исследование закристаллизованных образцов стекол проводилось по порошковому методу на дифрактометре “ДРОН-1,5”. Использовалось медное излучение ($\lambda=1.542\text{\AA}$), отфильтрованное через Ni-фильтр. Скорость счетчика составляла $2^\circ/\text{мин}$. Дифрактограммы снимались при комнатной температуре.

Как и предполагалось, область стеклообразования в системе NaPO_3 -($0.4\text{AlF}_3 \cdot 0.6\text{CaF}_2$) довольно широкая и охватывает диапазон концентраций ($0.4\text{AlF}_3 \cdot 0.6\text{CaF}_2$) от 0 до 80 мол.%. В нашем случае она на 15 мол.% уступает системе $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ -($0.4\text{AlF}_3 \cdot 0.6\text{CaF}_2$), что можно связать с деполимеризующим действием ионов натрия, вследствие чего образуются более короткие структурные элементы с большей подвижностью. Кристаллизационная способность стекол представлена на рис. 1.

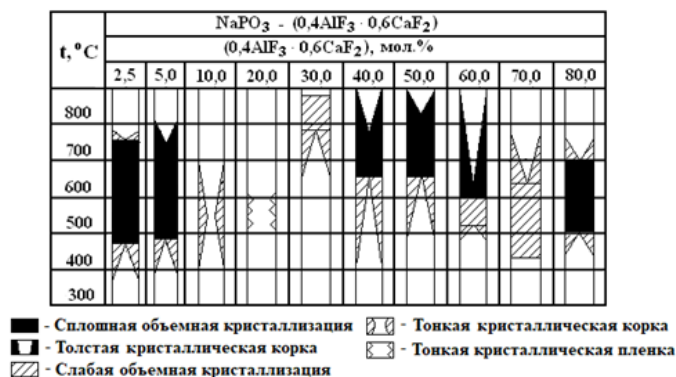


Рис. 1. Кристаллизационная способность стекол системы NaPO_3 -($0.4\text{AlF}_3 \cdot 0.6\text{CaF}_2$).

Можно констатировать, что стекла с содержанием фторидов до 5 мол.% сильно кристаллизуются. Наиболее устойчивые к кристаллизации являются образцы с содержанием ($0.4\text{AlF}_3 \cdot 0.6\text{CaF}_2$) 20 и 70 мол.%. Можно предположить, что эти составы соответствуют эвтектическим точкам диаграммы состояния псевдобинарной системы NaPO_3 -

($0.4\text{AlF}_3 \cdot 0.6\text{CaF}_2$). Из этого следует, что в этой системе наиболее вероятно образование одного двухкомпонентного соединения.

Данные рентгенофазового анализа показали, что при концентрации ($0.4\text{AlF}_3 \cdot 0.6\text{CaF}_2$) 0 – 20 мол.% в продуктах кристаллизации стекол в основном обнаруживаются кристаллы триметафосфата натрия. При содержании фторидов от 30 до 50 мол.% в продуктах кристаллизации, наряду с триметафосфатом натрия, появляются также кристаллы $\gamma\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Далее в образцах, содержащих 60-70 мол.% кальцийфторалюминатную эвтектику, в продуктах кристаллизации присутствуют $\gamma\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и CaF_2 . При содержании фторидов 80 мол.% единственной фазой был фторид кальция. Интересно, что в продуктах кристаллизации никак не проявил себя фторид алюминия.

На рис. 2 показаны результаты определения плотности, мольного объема, ТКЛР и температуры стеклования (t_g) стекол в зависимости от состава. Как видно, плотность и мольный объем имеют линейную зависимость от состава (рис. 1а). Несмотря на то, что более тяжелый компонент NaPO_3 (молекулярный вес 102) заменяется более легкой кальцийфторалюминатной эвтектикой (молекулярный вес 80.4), плотность увеличивается. Уменьшение мольного объема указывает на уплотнение структуры.

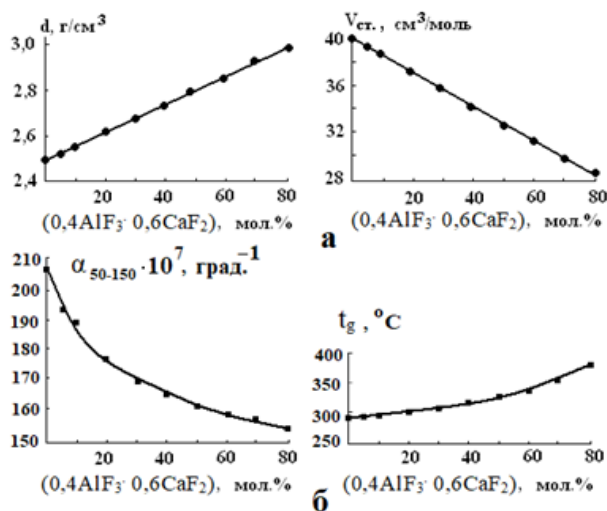


Рис. 2. Зависимость плотности, мольного объема, ТКЛР и температуры стеклования (t_g) стекол системы $\text{NaPO}_3-(0.4\text{AlF}_3 \cdot 0.6\text{CaF}_2)$ от состава.

Для понимания происходящего, вероятно, можно сделать следующие весьма упрощенные суждения. Допустим, структура исходного натрийметафосфатного стекла представляет из себя линейные цепи (не будем учитывать боковые разветвления) из элементарных групп типа Na-O-P-O..., которые заменяются звеньями типа F-Al-F и F-Ca-F в их молекулярном соотношении 0.4/0.6. Используя уравнение Шомакера-

Стивенсона по определению длины химических связей: $d_{A-B} = (r_A + r_B) - 0.09(x_A - x_B)$, где d_{A-B} – длина связи между атомами А и Б, r_A и r_B – ковалентные радиусы атомов, а x_A и x_B – электроотрицательности атомов по Полингу, получили, что длинные натрийфосфатные связи (длина 5.27 Å) замещаются более короткими кальцийфторалюминатными связями (длина 3.86 Å). Вероятно, это и является причиной увеличения плотности и уменьшения молекулярного объема. Уменьшение ТКЛР, увеличение температуры стеклования и плотности и уменьшение мольного объема при введении фторидов происходит также вследствие разрушения метафосфатных цепей ионами фтора на более короткие группы, которые в дальнейшем связываются в более прочную и плотно упакованную структурную сетку катионами алюминия и кальция.

На рис. 3 представлен ход показателя преломления (n_D) и мольной рефракции (R) стекол в зависимости от состава. Измеренный нами показатель преломления метафосфата натрия ($n_D = 1.483$) хорошо согласуется с литературными данными ($n_D = 1.484$) [11, с.421]. С введением фторидов ($0.4 \text{ AlF}_3 \cdot 0.6 \text{ CaF}_2$) кривая изменения n_D проходит через максимум ($n_D = 1.488$) при их содержании 20-30 мол.%. Аналогичное изменение n_D от состава наблюдалось в системе $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 - (0.4 \text{ AlF}_3 \cdot 0.6 \text{ CaF}_2)$ [10]. Это связано с существенными изменениями, происходящими в структуре стекол, где решающую роль начинают играть различные фторидные группировки. Далее показатель преломления уменьшается до 1.438 при содержании 80 мол.% кальцийфторалюминатной эвтектики. Мольная рефракция стекол во всех случаях монотонно уменьшается. Поскольку рефракция является мерой электронной поляризации, ее уменьшение свидетельствует о происходящем упрочнении структуры стекол при введении фторидов. Уменьшение мольной рефракции стекол при введении фторидов также можно связать с заменой более поляризуемого кислорода ($R_{O^{2-}} = 6.95$) менее поляризуемым фтором ($R_{F^-} = 2.44$) [12, с. 281].

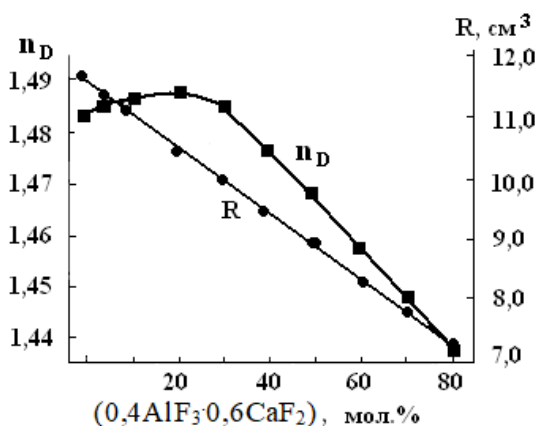


Рис. 3. Зависимость показателя преломления (n_D) и мольной рефракции (R) стекол в системе $\text{NaPO}_3 - (0.4 \text{ AlF}_3 \cdot 0.6 \text{ CaF}_2)$ от состава.

На рис. 4 показаны ИК-спектры поглощения стекол исследуемой системы. ИК-спектр поглощения метафосфата натрия хорошо согласуется со спектром, приведенным в работе [13]. В нем наблюдаются полосы, отвечающие колебаниям ν_{as} PO₂ (1280 $см^{-1}$), ν_s PO₂ (1100, 1150 $см^{-1}$), ν_{as} POP (1010, 875 $см^{-1}$), ν_s POP (775, 730 $см^{-1}$) и широкая полоса (600-400 $см^{-1}$) деформационных колебаний.

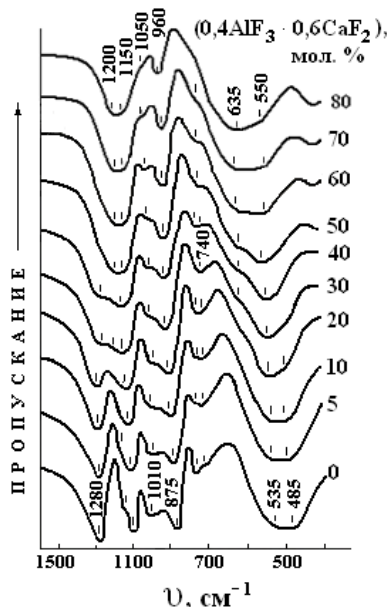


Рис. 4. ИК-спектры поглощения стекол системы NaPO₃-(0.4AlF₃·0.6CaF₂).

При введении кальцийфторалюминатной эвтектики до 40 мол.% происходит монотонное уменьшение интенсивности полосы с максимумом 1280 $см^{-1}$. В этом интервале концентраций кальцийфторалюминатной эвтектики в структуре стекла сосуществуют мета- и пирогруппировки. Выше 40 мол.% кальцийфторалюминатной эвтектики полоса 1280 $см^{-1}$ полностью исчезает, одновременно появляется полоса 615 $см^{-1}$, что соответствует колебаниям октаэдрических (MeO₆) группировок.

При содержании кальцийфторалюминатной эвтектики 40-80 мол.% в структуре стекол метафосфатные группировки отсутствуют, в основном присутствуют пиро-, орто- и октаэдрические Me(O,F)₆ группировки.

Эти изменения, происходящие в структуре стекол, и обуславливают составы кристаллических фаз, выпадающих при кристаллизации стекол.

На рис. 5 приведены спектры комбинированного рассеяния (КР) ряда стекол системы NaPO₃-(0.4AlF₃·0.6CaF₂). Основная полоса в спектре КР метафосфата натрия расположена у 1170 $см^{-1}$ и относится [14] к асимметричному колебанию боковой группы PO₂. Полоса, расположенная у 700 $см^{-1}$, приписана автором работы [14] полносимметричному

колебанию группы P-O-P с кратностью связи, равной 1. Добавление фторидов к метафосфату натрия приводит к постепенному исчезновению метафосфатных и появлению пирофосфатных группировок. В спектрах КР этому соответствует ослабление интенсивности полосы $1170\text{--}1165\text{ см}^{-1}$ и появление полосы $1065\text{--}1035\text{ см}^{-1}$. Добавление 40 мол.% фторидов вызывает трансформацию части двойных связей P=O в метафосфатных группировках и образованию структур, близких к пирофосфату, которым и обязана своим появлением полоса у 1035 см^{-1} . Появление полосы 1065 см^{-1} свидетельствует об образовании более жесткосвязанных группировок. Причем при содержании фторидов в количестве 70 мол.%, когда преобладают пирофосфатные группировки, полоса 1065 см^{-1} становится наиболее интенсивной. Увеличение содержания фторидов влечет за собой также изменение положения полосы, расположенной у 700 см^{-1} . Она смещается до положения 760 см^{-1} . Это находит свое подтверждение в усилении связей в структурных единицах при добавлении фтора.

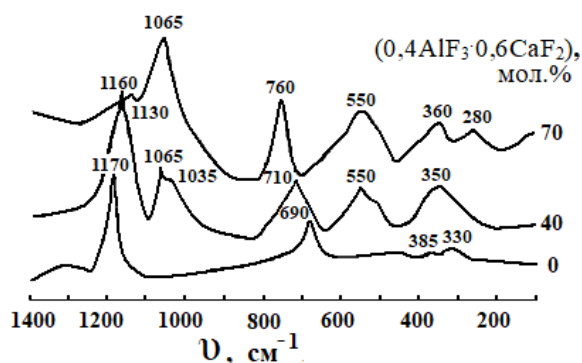


Рис. 5. Спектры КР стекол системы $\text{NaPO}_3\text{--}(0,4\text{AlF}_3\cdot 0,6\text{CaF}_2)$.

Таким образом, ИК-спектры и спектры КР показывают, что с добавлением фторидов происходит постепенный переход от метафосфатной к пирофосфатной и фторидной структуре.

В заключение отметим следующее. Проведенные исследования позволили установить, что область стеклообразования в системе $\text{NaPO}_3\text{--}(0,4\text{AlF}_3\cdot 0,6\text{CaF}_2)$ достаточно широкая и заканчивается при содержании $(0,4\text{AlF}_3\cdot 0,6\text{CaF}_2)$ 80 мол.% включительно. Исследование кристаллизационной способности стекол показало, что наиболее устойчивые к кристаллизации являются составы с содержанием $(0,4\text{AlF}_3\cdot 0,6\text{CaF}_2)$ 20 и 70 мол.%, которые, вероятно, являются эвтектическими. Основной кристаллической фазой, выпадающей при кристаллизации стекол, содержащих до 20–30 мол.% фторидов, является триметафосфат натрия $(\text{NaPO}_3)_3$. Далее с увеличением концентрации кальцийфторалюминатной эвтектики в продуктах кристаллизации появляются $\gamma\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и CaF_2 .

Исследование плотности, мольного объема, ТКЛР, t_g , n_D , R, ИК-спектров и спектров КР показали, что по мере замены натрийметафос-

фатной основы стекол на кальцийфторалюминатную эвтектику происходит уплотнение и упрочнение структуры. Допуская аналогию между существующими группировками в структуре стекол и в продуктах их кристаллизации, на основании изучения составов выпадающих фаз, ИК-спектроскопического исследования и спектров КР можно предположить наличие мета-, пиро- и различных фторидных групп в структуре стекол. Уменьшение ТКЛР, увеличение температуры стеклования и плотности и уменьшение мольного объема при введении фторидов происходит вследствие разрушения метафосфатных цепей ионами фтора на более короткие группы, которые в дальнейшем связываются в более прочную и плотно упакованную структурную сетку катионами алюминия и кальция.

**ԱՊԱԿԵԳՈՅԱՅՈՒՄԸ ԵՎ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԿԱՌՈՒՅՎԱԾՔԸ
 $\text{NaPO}_3\text{-(0.4AlF}_3\text{·0.6CaF}_2\text{)}$ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ ՆՐԱՆՅ ՄԻ ՇԱՐՔ
 ՖԻԶԻԿԱԲԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՄԱՆ
 ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ**

Մ. Ա. ՊՈՂՈՍՅԱՆ

Պարզվել է $\text{NaPO}_3\text{-(0.4AlF}_3\text{·0.6CaF}_2\text{)}$ համակարգում ապակեզոյացման տիրույթը, որը սահմանափակվում է կալցիումֆտորալյումինատային էվտեկտիկայի 0-80 մոլ.% պարունակությամբ: Մինչև 5 մոլ.% կալցիումֆտորալյումինատային էվտեկտիկայի պարունակությամբ ապակիները ունեն ուժեղ բյուրեղանալու հատկություն: Բյուրեղացման նկատմամբ առավել կայուն են 20 և 70 մոլ.% կալցիումֆտորալյումինատային էվտեկտիկայի պարունակությամբ ապակիները: Ըստ երևույթին այդ բաղադրությունները էվտեկտիկային են: Ապակիներում ֆտորիդների կոնցենտրացիայի աճմանը զուգահեռ նրանց բյուրեղացման արգասիքներում նկատվում են կալցիումի դամմա պիրոֆոսֆատի և կալցիումի ֆտորիդի առկայությունը: Ֆտորիդների 80 մոլ.% պարունակությամբ ապակու բյուրեղացման միակ միացությունը կալցիումի ֆտորիդն է: Ապակիների խտություն, մոլյար ծավալի, գծային ընդարձակման ջերմային գործակցի և ապակիացման ջերմաստիճանի փոփոխման բնույթը կախված ֆտորիդների կոնցենտրացիայի աճից վկայում են, որ աստիճանաբար տեղի է ունենում նրանցում կառուցվածքային տարրերի ավելի խիտ դասավորում և քիմիական կապերի ուժեղացում: Տեղի ունի նաև ֆտորի ապապոլիմերացնող ազդեցությունը, որի հետևանքով առաջանում են ավելի կարճ կառուցվածքային տարրեր, որոնք դասավորվում են ավելի մեծ խտությամբ, քան նատրիումմետաֆոսֆատային հիմքը ներկայացնող տարրերը: Բեկման ցուցիչի և մոլյար ռեֆրակցիայի նվազումը բացատրվում է թթվածինը ֆտորով տեղակալմամբ, որի մոլյար ռեֆրակցիան զգալիորեն գիջում է թթվածինին: Ապակիների ինֆրակարմիր սպեկտրոսկոպիկ հետազեմման արդյունքում պարզվել է, որ ֆտորիդների պարունակության աճի հետ նրանց կառուցվածքում մեթաֆոսֆատային խմբերի փոխարեն ի հայտ են գալիս պիրո-, օրթո- և օկտա-էդրիկ Me(O,F)_6 խմբավորումներ: Լույսի համակցված լուսացրման սպեկտրները նույնպես վկայում են այդ մասին: 1065 սմ⁻¹-ի տակ ցրման ալիքի ի հայտ գալը պայմանավորված է ավելի ամուր շախկապված տարրերի առաջացմամբ: Լուսացրման ալիքի շեղումը 700 սմ⁻¹-ից դեպի 760 սմ⁻¹ նույնպես խոսում է քիմիական կապերի ամրություն աճման մասին ֆտորի ավելացմանը զուգընթաց:

GLASS FORMATION AND THE STRUCTURE OF GLASSES OF THE $\text{NaPO}_3\text{-(0.4AlF}_3\text{-0.6CaF}_2\text{)}$ SYSTEM BASED ON THE STUDY OF SOME PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

M. A. POGHOSYAN

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

The region of glass formation in the $\text{NaPO}_3\text{-(0.4AlF}_3\text{-0.6CaF}_2\text{)}$ system is determined, which is limited by the content of calcium fluoroaluminate eutectic of 80 mol.% inclusive. The crystallization of glasses is studied visually by the polythermal method. It is determined that the glasses which contain calcium fluoroaluminate eutectics up to 5 mol.%, crystallize. The most resistant to crystallization are glasses, which contain 20 and 70 mol.% calcium fluoroaluminate eutectic. It is assumed that these compositions are eutectic. As the concentration of fluorides in the glass crystallization products increases, gamma calcium pyrophosphate and calcium fluoride appear, and when the content of calcium fluoroaluminate eutectic is 80 mol.%, the only crystalline phase is calcium fluoride. The changes in density, molar volume, coefficient of thermal expansion and glass transition temperature indicate an increase in packing density and bond strength of glass structural elements. Presumably, this is also the result of replacing longer phosphorus-oxygen bonds with shorter metal-fluorine bonds, as well as the appearance of shorter chains due to an increase in the fluorine concentration and depolymerization of the initial structure. The decrease in refractive index and molar refraction is associated with the replacement of the oxygen anionic matrix with a fluoride anionic matrix, which have a significant difference in molar refractions. IR absorption spectra show that as concentration of calcium fluoroaluminate eutectic increases, the metaphosphate groups of the glass structure are gradually replaced mainly by pyro-, ortho- and octahedral Me(O,F)_6 groups. Raman spectra also indicate that the addition of fluorides to sodium metaphosphate, leads to the gradual disappearance of metaphosphate and the appearance of pyrophosphate groups. The appearance of the band at 1065 cm^{-1} indicates the formation of more tightly bound groups. An increase in the fluoride content entails a shift of the band located at 700 cm^{-1} to the position of 760 cm^{-1} , which is also a sign of increased bonds in structural units when fluorine is added.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Погосян М.А.* “Прочность щелочных фторфосфатных стекол к воздействию лазерного излучения”. Сборник научн. статей шестой научн. конфер. Российско-Армянского (Славянского) университета, Ереван, 2011, с. 181.
- [2] *Погосян М.А.* “Спектрально-люминесцентное поведение редкоземельных элементов (РЗЭ) в щелочнофторфосфатных стеклах”. Сборник материалов III Международной конференции по химии и химической технологии., 16-20 сентября, Ереван 2013, с. 192.
- [3] *Погосян М.А.* “Исследование диффузионных явлений в щелочных фторфосфатных стеклах с целью получения градиента показателя преломления”. Сборник научн. статей восьмой годичной научн. конфер. Российско-Армянского (Славянского) университета, Ереван, 2014, с. 114.
- [4] *Зангинян А.А., Погосян М.А.* “Исследование и разработка диэлектрического покрытия на подложке из алюминия и его сплавов на основе стекол литийметафосфатной

- системы”. Вестник НПУА “Химические и природоохранные технологии”, 2016, №1, с. 44.
- [5] Зангинян А.А., Погосян М.А. “Исследование стеклообразования и некоторых физико-химических свойств стекол системы $\text{LiPO}_3\text{-NaF}$ ”. Материалы V межд. конф. по химии и хим. техн., посв. 60-летию ИОНХ НАН РА, 25-29 сентября 2017г., Ереван, с. 77.
 - [6] Погосян М.А. “Использование щелочных фторфосфатных стекол в качестве активных добавок в синтетические шлифовальные инструменты”.
 - [7] Зангинян А.А., Погосян М.А. “Исследование ликвационных процессов стекол системы $\text{LiPO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ методами дилатометрии, дериватографии и электронной микроскопии”. Материалы VI межд. конф. по химии и хим. техн., ИОНХ НАН РА, 23-27 сентября 2019г., Ереван, с. 49.
 - [8] Зангинян А.А., Погосян М.А. “Стеклообразование, магнитные и некоторые физико-химические свойства стекол в системе $\text{NaF-Fe}_2\text{O}_3\text{-LiPO}_3$ ”. Материалы VI межд. конф. по химии и хим. техн., ИОНХ НАН РА, 23-27 сентября 2019 г., Ереван, с. 51.
 - [9] Chalilev W., Wasilak J., Igitchanyan J., Oganessian R., Poghosyan M. “Eigenschaften und Struktur Fluor enthaltender Phospat- und Borgermanat-glaser”. XI International Glaskongres, Prag., 1977, Sammelband I, s.133.
 - [10] Игитханян Ю.Г. Автореф. дисс. «Исследование свойств и строения стекол системы $\text{Ba(PO}_3)_2\text{-AlF}_3\text{-RF}_2$ (R- Mg, Ca, Sr, Ba) и разработка новых материалов на их основе» канд. техн.наук. Ленинград, ЛТИ им. Ленсовета, 1978, с. 21.
 - [11] Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник, т.П, Л., Наука, 1975, с. 623.
 - [12] Анпен А.А. Химия стекла. Л., Химия, 1970, с. 352.
 - [13] Murthy M.K. // J. Amer. Cer. Soc., 1963, v.46, №11, p. 558.
 - [14] Бобович Я.С. // Оптика и спектроскопия, 1962, т. 13, №4, с. 492.