ՎՊԵՆՎՈԵԹՎՈ2ՎՔ ՎՄԵԹՎՈ2ԵՄԻՎՄԱՑՄՄԵՄԻ ԱՎՄԵՐԱԿՄԱ ՀՎԵՄՔՀՄ

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF ARMENIA

Հայաստանի քիմիական հանդես

Химический журнал Армении

74, №1-2, 2021

Chemical Journal of Armenia

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 660.01+543.42

СИНТЕЗ БИОАКТИВНЫХ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ MATEPИAЛOB B CИСТЕМЕ CaMgSiO₄-Al₂O₃-SiO₂

М. Р. ОГАНЕСЯН 1 и Н. Б. КНЯЗЯН 2

¹ "ЭНИ" Институт электронных материалов РА Армения, 0059, Ереван, ул. Вильнюса, 66/2 E-mail: h-mkhitar@mail.ru

² Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН Республики Армения Армения, 0051, Ереван, ул. Аргутяна, 2 пер., дом 10 E-mail: knigo51@mail.ru

Неорганические синтетические материалы, используемые в стоматологии, должны содержать требуемые химические элементы, в ряде случаев, воспроизвести нужный химический и минералогический состав зубов, обладать высокими физико-химическими свойствами. Из биоактивных материалов наиболее перспективными являются стеклокристаллические материалы (ситаллы), отличающиеся высокими физико-химическими параметрами. Для разработки новых составов исходных стекол для стеклокристаллических материалов изучена область стеклообразования системы $CaMgSiO_4$ - Al_2O_3 - SiO_2 и диаграмма плавкости псевдобинарного разреза CaMgSi₂O₆-Al₂O₃, содержащего до 30 мол. % Al₂O₃. Для инициирования процесса направленной кристаллизации и снижения температуры ликвидуса в систему дополнительно введены фториды MgF2 и CaF2, придающие также ситаллам кариостатические и бактерицидные свойства. Выявлено, что в процессе кристаллизации стекол указанного разреза образуются силикаты: диопсид CaMgSi₂O₆, состоящий из непрерывных цепочек SiO₄ тетраэдров (могут замещаться AIO_4 до отношения 3:1), форстерит Mg_2SiO_4 с изолированными SiO_4 группами (при содержании Al_2O_3 до 20 мол.%), а также анортит $CaAl_2Si_2O_8$, образующий трехмерный каркас из SiO₄ и AlO₄ тетраэдров. Показано, что при термической обработке стекла и выделении преимущественно кристаллов с трехмерной структурой, отличающихся разными значениями плотности и термического расширения, можно получить ситаллы с температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР), равным (84-86)· $10^{-7}1$ / 0 С. Выявлено, что при соотношении MeF₂/Al₂O₃≈0.5 возможно контролировать содержание фтора в стекле и получить относительно легкоплавкие стеклокристаллические материалы с повышенными

значениями микротвердости (~700 *ка/мм*²), менять значения теплового расширения ситаллов без изменения основных кристаллических фаз.

Рис. 5, библ. ссылок 14.

Среди неорганических синтетических биоактивных материалов для стоматологии наиболее значимыми и перспективными являются стеклокристаллические материалы на основе алюмосиликатных систем, используемые также в стоматологии в качестве активных наполнителей для получения цементов [1,2]. Следует отметить также важность присутствия элемента фтора в стекле, ионы которого оказывают кариостатический эффект в материалах, а также синтез стекол с контролируемым содержанием фтора для применений в различных областях зуба [3,4]. Высокая однородность микроструктуры, прочность и износостойкость, химическая и термическая стойкость, возможность получения поверхности изделий высокого качества выдвинули биологические ситаллы как наиболее перспективные материалы для медицины. Спектральные характеристики зуба (цвет, прозрачность, блеск) зависят от окраски и непрозрачности дентина и от способности эмали поглощать, преломлять и отражать лучи. В соответствии с этим, а также с учетом механических и химических свойств зубов выбираются системы, на основе которых возможно синтезировать дентинные (непрозрачные) и эмалевые (прозрачные) стеклокристаллические материалы [5]. На основе фосфатно-силикатной системы получены биоситаллы для хирургической стоматологии, которые отличаются высокой микротвердостью и нулевой пористостью. Однако такие ситаллы отличаются высокими значениями ТКЛР и, как следствие, характеризуются относительно низкими значениями термостойкости [6]. Возможность получения ситаллов для стоматологии на основе стекол алюмосиликатных оксифторидных систем связывается с их микроликвационной структурой, способствующей не только получению мелкозернистой ситалловой структуры, но и урегулированию значений ТКЛР ситаллов [7,8]. Преимущественная часть технических ситаллов синтезируется на основе стекол алюмосиликатных систем $Me_2O(MeO)$ - Al_2O_3 - SiO_2 (Me —щелочной или щелочно-земельный катион), в состав которых можно ввести другие компоненты для модификации состава и управления фазовых превращений, получения материала необходимой структуры и свойств. Для увеличения объемной скорости образования центров кристаллизации исследовано стеклообразование системы, предрасположенной к метастабильной ликвации. Предкристаллизационное метастабильное фазовое разделение стекла с образованием границ раздела фаз инициирует образование зародышей. Равномерность распределения зародышей, их количество и размеры в стекле зависят от скорости охлаждения расплава и скорости диффузии ионов.

Исследованы область стеклообразования и диаграмма состояния псевдотройной системы $CaMgSiO_4$ - Al_2O_3 - SiO_2 , характер кристаллизации стекол от состава и температуры по разрезу $CaMgSi_2O_6$ - Al_2O_3 , содержащих от 2.5 до 20 *мол*.% фторидов (MgF_2 , CaF_2), и их влияние на структуру и свойства синтезированных ситаллов.

Методы исследования. Синтез стекол проводился в электрической печи в атмосфере воздуха при температурах 1400- 1450°C в корундовом тигле с продолжительностью 50 *мин*. Для синтеза стекол применялись химически чистые вещества, скорость охлаждения расплава составила ~10 Kc^{-1} . Дифференциально-термический анализ (ДТА) проводился при нагревании порошкообразного образца в платиновом тигле на дериватографе "Q-1500" (эталон-Al₂O₃), скорость нагрева — 15° -*мин*⁻¹. ТКЛР измерялся на дилатометре "ДКВ-4" при скорости нагрева ~ 5° С-*мин*⁻¹, ($\Delta \alpha$) \pm 3,0·10⁻⁷ °C⁻¹. Микротвердость определялась методом вдавливания алмазной пирамиды Виккерса (136°) в полированную поверхность ситалла на приборе "ПМТ-3".

В исследованной системе выявлена область стабильной ликвации двух расплавов (выше $\sim 1700^{\circ}\text{C}$), где в равновесии с кристобалитом находятся два расплава с разным содержанием MgO, CaO и SiO₂ [9]. Система характеризуется широкой областью стеклообразования (рис.1), которая непрерывна и расположена между бинарными системами концентрационного треугольника. В бинарной системе SiO₂ — CaMgSiO₄ гомогенные стекла образуются в области составов, содержащих 40-70 мол.% SiO₂, включающая соединение диопсид CaMgSi₂O₆, конгруэнтно плавящегося при 1390°C. В высококремнеземной области системы выявлено образование двух тройных эвтектик, расположенных в поле кристаллизации α - кристобалита.

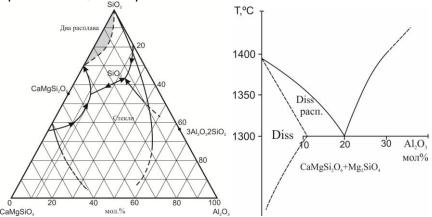


Рис.1. Область стеклообразования и пограничные кривые кристаллизации системы $CaMgSiO_4$ - Al_2O_3 - SiO_2

Рис.2. Диаграмма состояния системы по разрезу $CaMgSi_2O_6$ - Al_2O_3

Из представленной зависимости температуры ликвидуса (T_L) псевдобинарной системы по разрезу $CaMgSi_2O_6$ - Al_2O_3 (рис.2) видно, что эвтектический состав образуется при содержании 19.1 *мол.*% Al_2O_3 , и снижение температуры ликвидуса составляет ~ 100° С. Прежде всего, следует обратить внимание на то, что диаграмма состояния системы отличается ограниченным рядом твердых растворов от исходного диопсида до состава, содержащего 12.2 *мол.*% Al_2O_3 . Следовательно, растворимость Al_2O_3 в $CaMgSi_2O_6$ с образованием твердых растворов на основе структуры $CaMgSi_2O_6$ происходит в определенных пределах. В природных пироксенах, которые состоят из непрерывных цепочек SiO_4 , Si замещается Al до отношения Si:Al=3:1 [10].

В системе тройные соединения представлены также монтичеллитом $CaMgSiO_4$, плавящимся инконгруэнтно при 1485^0C с образованием расплава и MgO. Из-за нестабильности соединения и выделения периклаза MgO из расплава температура ликвидуса системы повышается до $1760^{\circ}C$, чем и объясняется прекращение стеклообразования в условиях примененного синтеза [9].

Рентгенофазовым анализом (РФА) продуктов кристаллизации стекол по разрезу CaMgSi₂O₆-Al₂O₃ системы выявлено, что в основном выделяется силикат из группы пироксенов диопсид CaMgSi₂O₆, состоящий из непрерывных цепочек SiO₄ тераэдров (могут замещаться AlO₄), форстерит Mg₂SiO₄ с изолированными SiO₄ группами (при содержании Al_2O_3 до 20 мол.%), а также анортит $CaAl_2Si_2O_8$, образующий трехмерный каркас из SiO₄ и AlO₄ тетраэдров. Начальная стадия процесса кристаллизации стекла проявляется в области 915-935°C интенсивным экзотермическим эффектом на кривой ДТА (рис.4) что, по данным РФА, связано с выделением CaMgSi₂O₆. Значительный экзотермический эффект и максимальная кристаллизация стекла при 1003°C соответствуют выделению твердых растворов диопсида, а также форстерит. Температурный интервал между первичной и основной кристаллическими фазами составляет ~80-120°C, что указывает в пользу двухступенчатой термообработки стекол для получения высококачественного ситалла. Спонтанной кристаллизации стекол противодействует введение ≥12.0 мол.% АІ₂О₃, которое снижает также температуру ликвидуса системы. При увеличении соотношения (MgO/MgF2+CaO/CaF2)/Al2O3 максимальная скорость кристаллизации стекол смещается в низкотемпературную область и способствует длительному времени нахождения стекла в опасной температурной зоне кристаллизации. Предкристаллизационная термообработка увеличивает число центров кристаллизации в стекле, значительно снижает температуру выделения основной кристаллической фазы - твердого раствора диопсида, и способствует получению тонкодисперсной структуры ситалла [11-13]. Длительная низкотемпературная обработка инициирует выделение $MgSiO_3$ совместно с твердым раствором $CaMgSi_2O_6$, ухудшающего качество ситалла ввиду образования микротрещин. При анализе влияния состава стекла и кристаллической фазы на свойства ситалла в большинстве случаев считается, что значения свойств аддитивны и зависят от свойств фаз, составляющих ситалл. Что касается твердости, то считается, что в области низких температур стекла и ситаллы являются хрупкими материалами, для которых отсутствует пластическая деформация в зоне разрушения.

Рассмотрение микроструктуры стекол показывает, что структура стекол зависит от положения состава на диаграмме состояния системы и от количества вводимого фторида. Исходное стекло, полученное охлаждением расплава без дополнительной термообработки, имеет относительно гомогенную структуру (рис.3). Изучение микроструктуры закаленных стекол ($q \le 10~K/c$) в области метастабильной ликвации и анализ различных участков образцов с помощью электронной микроспектроскопии показали, что концентрации элементов в различных точках двухфазного стекла значительно отличаются: в ат.% Si - 1.41; Al - 1.03. При низкотемпературной термической обработке стекол, содержащих 5 мол.% CaF₂ и MgF₂, образуется ликвационная неоднородная структура, характеризующаяся периодичностью расположения участков второй стеклообразной фазы (величина участков микрофаз до 80-120 мкм).

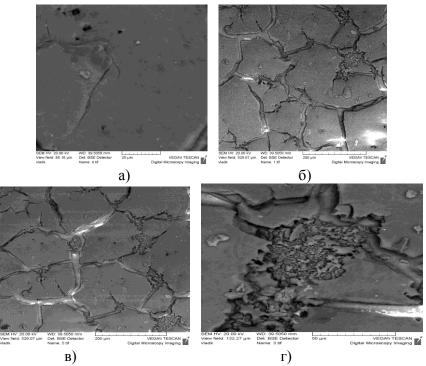


Рис. 3. Микроструктура исходного (а) и прошедших низкотемпературную тепловую обработку стекол, содержащих CaF_2 (б, г) и MgF_2 (в) , системы $CaMgSi_2O_6$ - Al_2O_3 .

Метастабильное фазовое разделение сопровождается образованием сотообразной пространственной структуры с границами раздела фаз разной величины от 5 до 10 мкм (рис.3 б, в). На некоторых участках границ раздела двух стеклообразных фаз наблюдается образование мелкокристаллических фаз, объединенных в виде отдельных участков, с размерами 2-5 мкм. В структуре стеклокристаллов, содержащих до 20 мол.% фторидов, наблюдается скопление кристаллов до ~50 мкм (рис.3, г). Периодичность расположения второй стеклообразной фазы способствует, при ситаллизации стекла, выделению по объему равномерно распределенных кристаллических зародышей и получению однородной мелкокристаллической структуры ситалла.

Различие структуры стеклокристаллических материалов отчетливо выявляется в характере изменения их свойств в результате кристаллизационной термообработки стекол, т. к. близость структуры твердых растворов предопределяет плавное изменение свойств стеклокристаллических материалов. На рис. 4 представлены термограммы закристаллизованных стекол по разрезу CaMgSi₂O₆-Al₂O, содержащих фториды. Как видно из термограмм, низкотемпературный интенсивный экзотермический эффект при низком содержании в стекле Al₂O₃ (10%) и фторидов (2.5-5%) проявляется в области 915-935°C, а слабый – в области 976-1003°С. С увеличением содержания Al₂O₃ и фторидов экзоэффекты кристаллизации смещаются в область низких температур: 916-935°C (Al₂O₃ 20%, MgF₂, CaF₂ 2-20%), 920-797°C (Al₂O₃ 30%, MgF₂, CaF₂ 5-20%). Одновременно в сторону низких температур смещаются слабовыраженные высокотемпературные экзоэффекты, связанные с тугоплавкой форстеритовой фазы. выделением Температуру стеклования Тg, исходя из ее физического смысла, связывают с легкоплавкостью, а также рассматривается как мера термической стабильности стекла. Снижение Tg стекла при введении Σ MeF₂ (Me-Ca,Mg) на 5 мол.% составило ~12-15 0 (от 716 до 641 ^{0}C), что указывает на увеличение "мягких" ионных связей в структуре стекол и способности кристаллизоваться при более низких температурах.

Судя по характеру кристаллизации стекол и изменения температуры стеклования можно заключить, что совместное введение Al_2O_3 , MgF_2 и CaF_2 способствует получению относительно легкоплавких стекол и выделению при кристаллизации твердых растворов диопсидовой структуры. Изоморфному замещению катионов Al^3+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} в диопсиде способствует также образование оксифторидных $Al(O,F)_4$ тетраэдров, действующих как сеткообразующие группы в алюмосиликате. Совместное введение оксида алюминия и фторидов практически позволяет получать стекла с управляемым содержанием фтора и на их основе стеклокристаллические материалы с повышенными механическими характеристиками.

Исследования ТКЛР и микротвердости от состава ситаллов, полученных при высокой температуре термообработки (900°С) стекол показали, что с увеличением содержания Al_2O_3 в стекле происходит увеличение соотношения ($CaAl_2Si_2O_8+Mg_2SiO_4$)/Са $MgSi_2O_6$ в твердом растворе и, следовательно, в микроструктуре ситалла. Такой ход кристаллизации увеличивает концентрацию тугоплавких составляющих (SiO_2 , Al_2O_3) в кристаллической фазе ситалла, а окружающая кристаллическую фазу стеклообразная матрица обогащается щелочно-земельными катионами.

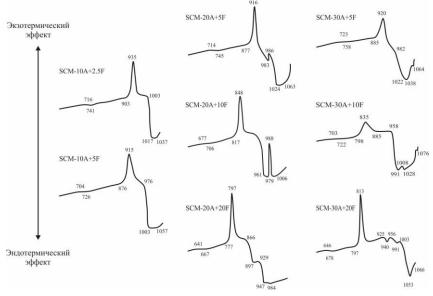


Рис. 4. Термограммы стекол, содержащих 10-30 мол.% Al_2O_3 и 2.5-20 мол.% MeF_2 (Me-Ca,Mg).

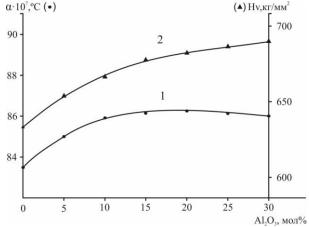


Рис. 5. Зависимости ТКЛР (1) и Hv(2) ситаллов от состава. Термообработка при 900° С 3 у.

Тепловое расширение стеклокристаллического материала (ситалла), содержащего не менее двух пространственно увязанных фаз, зави-

сит от ТКЛР составляющих фаз, их относительного молярного содержания и коэффициента всестороннего сжатия. Следовательно, увеличение α_т (ТКЛР) ситалла (рис.5) обусловлено увеличением молярного объема остаточной стеклообразной матрицы и количества менее прочных связей Si-O-Me (Me-Mg, Ca) в структуре. Более низкая степень связности стеклообразной сетки и образование немостиковых ионов кислорода и фтора частично уменьшают прочность связей в стекле и приводят к монотонному уменьшению значений микротвердости ситаллов. Одновременно следует отметить, что значения Ну полученных ситаллов заметно превышают микротвердость щелочно-силикатных ситаллов (600-650 кг/мм²) и отличаются высокими значениями микротвердости (до 700 $\kappa z/mm^2$) [14]. Исследования влияния CaF₂ на микротвердость ситаллов показали, что введением фторида возможно регулировать соотношения выделившихся кристаллических фаз и величины микротвердости на 25-50 кгс/мм². В области содержания 20-30 мол.% Al₂O₃ значения свойств α_T и Hv практически не меняются, что объясняется образованием единого алюмосиликатного каркаса стекла и вхождением тетраэдров $Al(O,F)_4$ в пространственную сетку стекла, увеличивающего тугоплавкость и микротвердость стеклокристаллических материлов.

В заключение следует отметить, что исследованием стеклообразования системы MgCaSi₂O₆-Al₂O₃-SiO₂ выявлено образование ограниченной области твердых растворов и эвтектики при 19,1 мол.% Al₂O₃, Обнаружено, что выделение твердых растворов при кристаллизации стекол образуется сотообразная стеклокристаллическая структура с границами раздела фаз до 10 мкм. Показано, что значения α_T и Hv ситаллов зависят как от соотношения (CaAl₂Si₂O₈+Mg₂SiO₄)/CaMgSi₂O₆ в твердом растворе, так и от структурных особенностей остаточной стеклообразной матрицы. Выявлено, что при соотношении MeF₂/Al₂O₃ \approx 0.5 возможно контролировать содержание фтора в стекле и получать ситаллы с повышенными значениями микротвердости (\sim 700 кг/мм²), менять значения ТКЛР ситаллов без изменения основных кристаллических фаз.

Մ. Ռ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ և Ն. Բ. ԿՆՅԱԶՅԱՆ

Ստոմատոլոգիայում օգտագործվող անօրգանական սինԹետիկ նյուԹերը պետք է պարունակեն անՀրաժեշտ քիմիական տարրեր, որոչ դեպքերում վերարտադրեն ատամների Համար անՀրաժեշտ քիմիական և միներալային կազմը, ունենան բարձր ֆիզիկաքիմիական ՀատկուԹյուններ։ Կենսաակտիվ նյուԹերից առավել Հեռանկարայինը ապակեբյուրեղային նյուԹերն են (սիտալ), որոնք առանձնանում են բարձր ֆիզիկաքիմիական պարամետրերով։ Ապակեբյուրեղային նյուԹերի Համար նախնական ապակիների նոր բաղա-32 դրությունների մշակման Համար Հետազոտվել է $CaMgSiO_4$ - Al_2O_3 - SiO_2 Համակարդի ապակեղոյացման տիրույթը ապակու ձևավորման չրջանը և Համակարդի մինչև 30 մոլ. $%Al_2O_3$ պարունակող կեղծ-բինար $CaMgSi_2O_6$ - Al_2O_3 կտրվածջի վիճակի դիադրամը:

Ուղղորդված բյուրեղացման պրոցեսի Հարուցման և լիքվիդուսի ջերմաստիճանը նվագեցման Համար լրացուցիչ Համակարգ է ներմուծվել ֆտորիդներ՝ MgF_2 և CaF_2 , որոնք մաժամանակ սիտալներին Հաղորդում են կարիոստատիկ և մանրէասպան Հատկություններ։ ԲացաՀայտվել է, որ ուսումնասիրված կտրվածքի ապակիների բյուրեղացման ժամանակ առաջանում են սիլիկատներ` դիոպսիդ $CaMgSi_2O_6$, որը բաղկացած է SiO₄ քառանիստերի շարունակական շղթաներից (կարող է փոխարինվել AlO_4 մինչև 3:1 Հարաբերու $oldsymbol{artheta}$ լամբ), ֆորստերիտ Mg_2SiO_4 մեկուսացված SiO_4 խմբերով (Համակարդում մինչև 20 մոլ $^{\%}$ Al_2O_3 պարունակու $m{\theta}$ յան դեպքում) և անորտիտ $CaAl_2Si_2O_8$, որն SiO_4 և AlO_4 քառանիստերից առա \emptyset ացնում է եռաչափ ցանց: 8ույց է տրված, որ ապակու ջերմամչակման և Հիմնականում եռաչափ կառուդվածքով բյուրեղների առանձնացման ժամանակ, որոնք տարբերվում են խտության և Ջերմային րնդարձակման տարբեր արժեջներով, Հնարավոր է ստանալ (84-86)·10-71/°C գծային րնդարձակման ջերմաստիձանային գործակիցի արժեքներով սիտայներ։ ԲացաՀայտվել է, որ MeF_2 $/Al_2O_3pprox 0.5$ Հարաբերուhetaյան դեպքում Հնարավոր է վերաՀսկել ապակու մեhetaֆտորի պարունակությունը և ստանալ Համեմատաբար դյուրաՀալ ապակեբյուրեղային նյուԹեր միկրոկարծրուԹյան բարձր արժեջներով (~700 կգ/մմ՞), փոխել սիտալների փոփոխության:

SYNTHESIS OF BIOACTIVE GLASS CRYSTAL MATERIALS IN THE CaMgSiO₄-Al₂O₃-SiO₂ SYSTEM

M. R. HOVHANNISYAN¹ and N. B. KNYAZYAN²

¹ "ENI" Institute of Electronic Materials RA 66/2, Vilnius Str., Yerevan, 0059, Armenia E-mail: h-mkhitar@mail.ru

² M.G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry NAS RA 10, Argutyan Str., 2 Lane, Yerevan, 0051, Armenia E-mail: knigo51@mail.ru

Inorganic synthetic materials used in dentistry must contain the required chemical elements, in some cases, reproduce the required chemical and mineralogical composition of teeth, and have high physicochemical properties. The most promising of the bioactive materials are glass-crystalline materials (glass-ceramics), which are differing with their high physicochemical parameters. To develop new compositions of the initial glasses for glass-crystalline materials, the region of glass formation of the CaMgSiO₄-Al₂O₃-SiO₂ system and the fusion diagram of the pseudo-binary section CaMgSi₂O₆-Al₂O₃ containing up to 30 *mol*% Al₂O₃ were studied. To initiate the process of directed crystallization and reduce the liquidus temperature, fluorides MgF₂ and CaF₂ are additionally introduced into the system, which also impart cariostatic and bactericidal properties to glass-ceramics. It was revealed that during the crystallization of the glasses of this section, silicates were formed: diopside CaMgSi₂O₆, consisting of continuous chains of SiO₄ tetrahedron (can be replaced by AlO₄ up to a ratio of 3:1), forsterite Mg₂SiO₄ with isolated SiO₄ groups (with an Al₂O₃ content up to 20 *mol*%), and also anorthite CaAl₂Si₂O₈, which forms a three-dimensional framework of SiO₄ and

AlO₄ tetrahedrons. It is shown that during heat treatment of glass and separation of mainly crystals with a three-dimensional structure, differing in different values of density and thermal expansion, it is possible to obtain glass-ceramics with a temperature coefficient of linear expansion (TCLE) equal to $(84-86)\cdot 10^{-7}1/^{\circ}$ C. It was revealed that at a MeF₂/Al₂O₃≈0.5 ratio it is possible to control the fluorine content in glass and obtain relatively low-melting glass-crystalline materials with increased micro-hardness values (~700 kg/mm^2), change the values of thermal expansion of glass-ceramics without changing the main crystalline phases.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Саркисов П.Д., Михайленко Н.Ю., Орлова Л.А. // Стекло и керамика, 2003, №9, с. 8.
- [2] *Потапов О.В., Фокин В.М., Уголков В.Л., Суслова Л.Я., Филипович В.Н.* // Физика и химия стекла, 2000, т. 26, №1, с. 39.
- [3] Bertolini M.J. // Journal of non-crystalline solids, 2005, 351(52-54), p. 3884.
- [4] Князян Н.Б. // Хим. ж. Армении, 2017, т.70, №4, с. 499.
- [5] Hafshejani, Tahereh Mohammadi // Journal of Controlled Release, 2017, 262, p. 317.
- [6] Clifford A., Hill R.G., Towler M.R., Wood D.J. // J. Mater. Sci., 2001. v. 36, p. 3955.
- [7] Оганесян М.Р., Оганесян Р.М., Князян Н.Б. // Вестник НПУА. Химические и природоохранные технологии, 2017, №2, с. 14.
- [8] Stamboulis A., Hill R.G., Law R.W.J. // Non-Crystalline Solids, 2004, v. 333, p. 101.
- [9] Горошков В.С., Савельев В.Г., Федоров Н.Ф. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. М., Высшая школа, 1988, 400 с.
- [10] Берри Л., Мейсон Б., Дитрих Р. Минерология: Теоретические основы. Описание минералов. Диагностические таблицы. М., Мир, 1987, 592 с.
- [11] *Князян Н.Б.* // Химия и материаловедение: Труды Кольского научного центра. 2018 (9). ч. 2, с. 48.
- [12] Shakhgildyan G.Yu, Lipatiev A.S., Vetchinnikov M.P. // Journal of Non-Crystalline Solids. 2018, v. 481, p. 634.
- [13] *Оганесян М.Р., Князян Н.Б.* // Вестник НПУА. Химические и природоохранные технологии, 2019, №1, с. 42.
- [14] Державин С.Н., Иванов А.В, Касымова С.С., Милюков Е.М. Микротвердость хрупких оптических материалов. Ташкент, Изд. Фан, 1983, 160 с.