

ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ И НЕКОТОРЫХ
СВОЙСТВ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{LiPO}_3\text{-NaF}$

А. А. ЗАНГИНЯН

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

Развитие современной техники неразрывно связано с созданием новых материалов. Появление современной сложнейшей электронной и радиотехнической аппаратуры связано с созданием новых материалов с уникальными свойствами. В этом смысле важную роль имеют стёкла, которые благодаря возможности широкого варьирования химического состава и особенностей стеклообразного, аморфного состояния могут обладать новыми ценными свойствами.

Значительный интерес представляют и щелочные фторфосфатные, стёкла. На их основе разрабатываются оптические, дозиметрические стёкла, стёкла с высокой ионной проводимостью. Наиболее интересное и важное применение они могут найти в лазерной технике (создание материалов с высокой лучевой прочностью), в области получения стекол с переменным показателем преломления и т.д.

Они являются весьма перспективными основами для создания материалов с согласованными температурными коэффициентами линейного расширения (ТКЛР) с такими металлами, как медь, алюминий и сплавов на их основе. Металлические подложки с диэлектрическим покрытием применяют в целях получения высокой теплопроводности, для создания малогабаритных нагревательных элементов и нанесения на них тонкопленочных интегральных микроструктур. Электрическая энергия, подаваемая в микросхему, частично накапливается в емкостных и индуктивных элементах, а частично рассеивается в виде тепла. Если бы тепло не рассеивалось в окружающую среду, температура тонкопленочных структур могла бы возрасти неограниченно и приводить к термическому разрушению соответствующих элементов микросхем. Чтобы избежать подобной ситуации подложка микросхемы должна обладать высокой теплопроводностью, что обеспечит эффективный отвод

тепла от структур микросхемы. Лучшими материалами в этом смысле могут быть металлы. Однако сложность изготовления такой конструкции состоит в том, что достаточно трудно получить изоляционный слой, сочетающийся по значению ТКЛР подложки [1].

Целью данной работы является исследование стеклообразования и некоторых физико-химических свойств стекол системы $\text{LiPO}_3\text{-NaF}$ для дальнейшего использования их в качестве основы для разработки диэлектрических покрытий на подложках из алюминия, меди и нержавеющей стали.

Область стеклообразования в указанной системе была исследована при варке стекол в количестве 25-30 г при температуре 1200°C , с выдержкой при этой температуре в течение 15 мин. В качестве варочного сосуда использовались стеклоуглеродные тигли, полученные расплавы отливались на холодную металлическую плиту. Отжиг образцов проводили в муфельной печи при температурах $250\text{-}350^\circ\text{C}$ в зависимости от состава стекла. В качестве исходного реактива использовали LiPO_3 , синтезированный нами из соответствующих эквимолекулярных количеств Li_2CO_3 квалификации «ос.ч.» и ортофосфорной кислоты марки «А» по ГОСТ 10678-76. Соответствие синтезированного материала составу LiPO_3 проверялось методом химического анализа. Использовался также NaF квалификации «ос.ч.».

Исследования показали, что область стеклообразования в указанной системе ограничивается при содержании 60 мол. % NaF. Расплавы с большим содержанием NaF кристаллизуются при отливке на холодную металлическую плиту. В продуктах кристаллизации расплавов присутствует в основном фторид натрия NaF совместно с незначительным количеством кристаллов LiPO_3 . Ранее в работе [2] нами определена область стеклообразования указанной системы при варке 1000°C , которая ограничена при содержании 50 мол.% NaF. Для создания покрытий на разные подложки важными являются значения величин ТКЛР. В работе исследованы изменения ТКЛР стекол в зависимости от состава на dilatометре "ДКВ5-А" по стандартной методике. На рис.1. показана зависимость величины ТКЛР и dilatометрической температуры начала деформации ($T_{\text{нд}}$) от содержания фторида натрия.

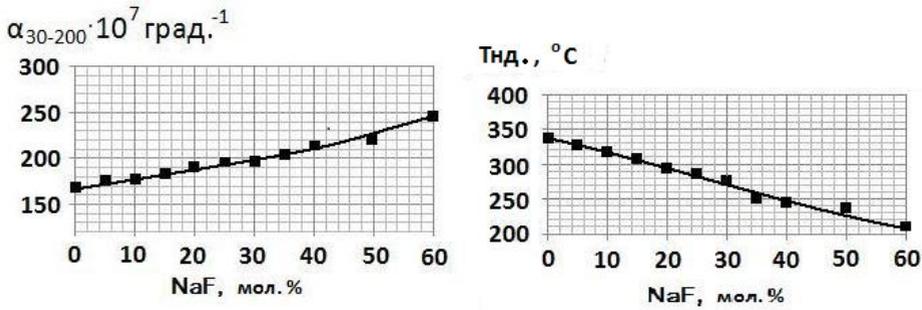


Рис. 1. Изменение ТКЛР и дилатометрической температуры начала деформации стекол системы $\text{LiPO}_3\text{-NaF}$ в зависимости от состава.

Как видно из графиков, по мере увеличения концентрации NaF ТКЛР стекол почти линейно увеличивается до границы области стеклообразования. Температуры начала деформации стёкол, как и ожидалась исходя из характера изменения ТКЛР, закономерно уменьшаются. Такой характер изменения ТКЛР и $T_{нд}$ легко объясняется исходя из имеющихся в литературе установленных представлений [3,4] о строении щелочных фосфатных и фторфосфатных стекол на примере системы $\text{NaPO}_3\text{-NaF}$. Показано, что введение фторида щелочного металла в фосфатную матрицу приводит к образованию концевых групп P-O-Na и P-F, с деполимеризацией и ослаблением структуры стекол, что и отражается на характере изменения значений ТКЛР и $T_{нд}$.

На рис. 2 показаны изменения плотности, определенные гидростатическим взвешиванием в дистиллированной воде и мольных объемов стёкол исследованной системы.

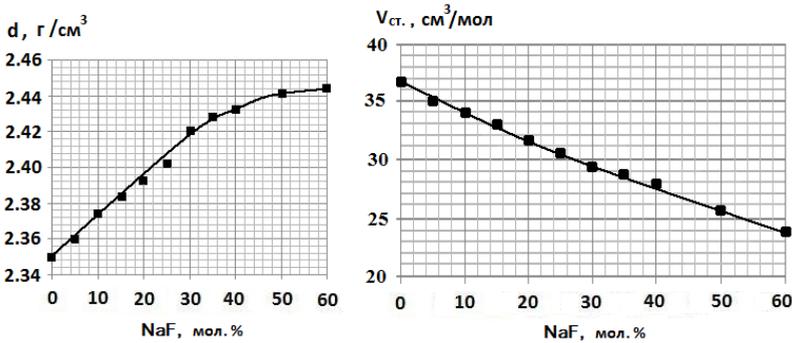


Рис. 2. Изменение плотности и мольного объема стекол системы $\text{LiPO}_3\text{-NaF}$ в зависимости от состава.

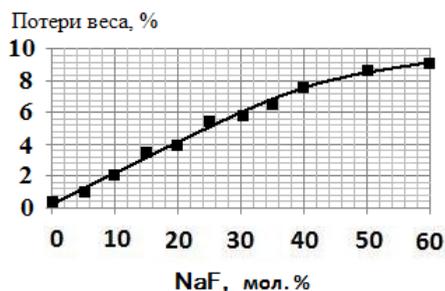


Рис. 3. Химическая устойчивость стекол системы $\text{LiPO}_3\text{-NaF}$.

Увеличение плотности стёкол, действительно, свидетельствует об укорочении длины Р-О-Р цепей матричного метафосфатного стекла и о более плотной упаковке коротких щелочнофосфатных и фторфосфатных цепей. Неожиданное повышение плотности при введении NaF связано со структурными изменениями, связанными более плотной упаковкой структурных групп. Об уплотнении структуры свидетельствует и уменьшение мольного объема стёкол. Процесс уплотнения структуры не приводит к ее упрочнению, о чем свидетельствуют изменения ТКЛР и $T_{\text{нд}}$. Это подтверждается и кривой химической устойчивости (рис. 3), которая определялась по величине потерь веса монолитных образцов стёкол при их выдержке в дистиллированной воде в течение 10 мин. Сравнительно низкая химическая устойчивость этих стёкол не позволяет их использовать на практике. Нами установлено, что низкая химическая устойчивость стекол препятствует более точному определению плотности путем гидростатического взвешивания в дистиллированной воде. Этим объясняется некоторое отличие величины плотности исходного LiPO_3 стекла, приведенное в нашей ранней работе [2]. В этой же работе показано, что с использованием небольших добавок определенных компонентов можно довести химическую устойчивость конкретных составов практических стёкол до уровня третьего гидролитического класса.

На дериватографических кривых стёкол (рис. 4.) имеется один ярко выраженный экзотермический эффект при температуре 450°C для исходного литийметафосфатного стекла, максимум которого постепенно перемещается в область низких температур (370°C) по мере увеличения концентрации NaF в стекле. Такая картина хорошо согласуется с остальными свойствами стёкол. Повышение их легкоплавкости при введении NaF снижает и температуру кристаллизации стекол из-за повышения подвижности структурных единиц при более низких температурах.

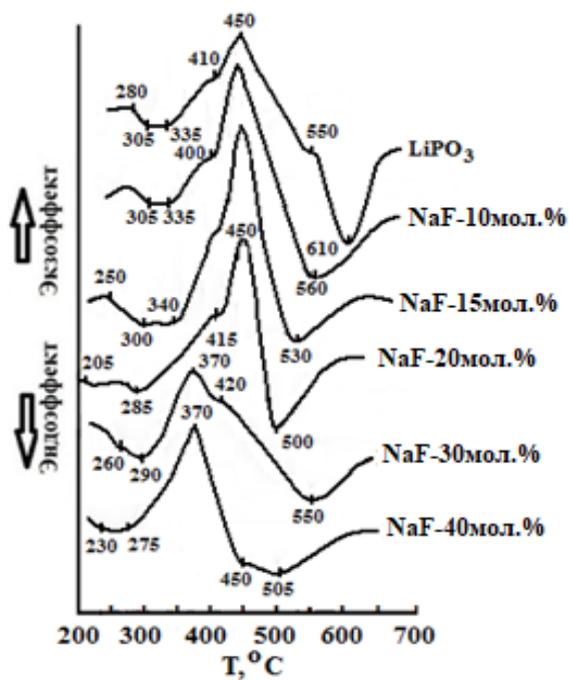


Рис. 4. Дериватогаммы стекол системы LiPO₃-NaF.

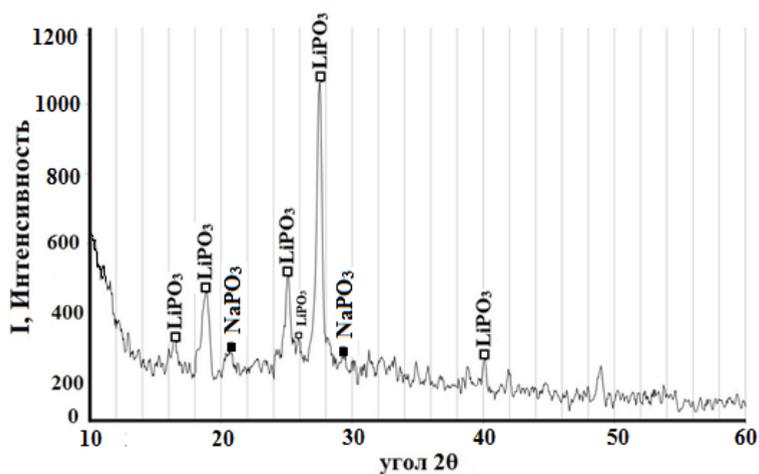


Рис. 5(а). Рентгенограмма закристаллизованного образца стекла состава (в мол. %) LiPO₃-85, NaF-15.

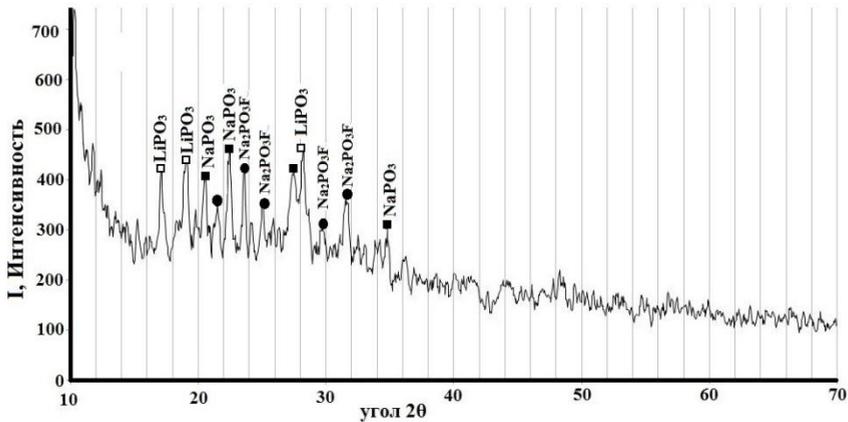


Рис. 5(б). Рентгенограмма закристаллизованного образца стекол состава (в мол. %) LiPO_3 -80, NaF -20.

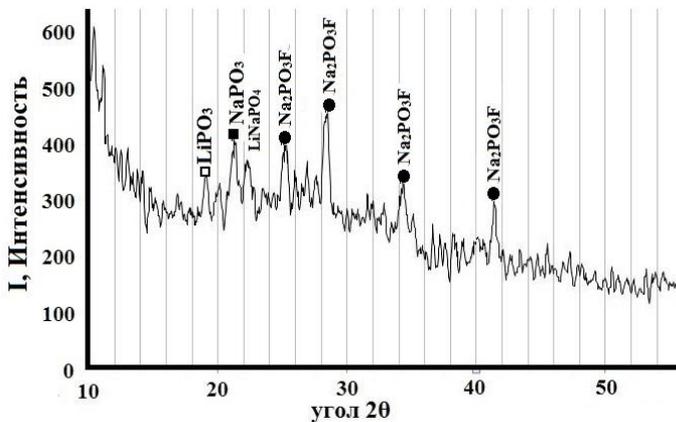


Рис. 5(в). Рентгенограмма закристаллизованного образца стекол состава (в мол. %) LiPO_3 -60, NaF -40.

При температурах экзоэффектов стекла подверглись термообработке, и полученные продукты кристаллизации исследовались методом рентгенофазового анализа. Рентгенограммы закристаллизованных стекол показали, что по мере увеличения концентрации фторида натрия до 15 мол.% (рис. 5(а)) в продуктах кристаллизации стекло основной фазой является LiPO_3 . Начиная с 20 мол.% (рис. 5(б)) NaF на рентгенограммах начинают появляться пики, соответствующие метафосфату натрия, одновременно сохраняются и пики метафосфата лития, но со значительно меньшими интенсивностями. С увеличением концентрации фторида натрия до 40 мол.% такое состояние сохраняется. На рентгенограммах наблюдаются очень слабые новые пики, которые можно приписать монофторфосфату натрия ($\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$, рис. 5(в)). Нельзя исключить также вероятность образования ортофосфата натрия, хотя на рентгенограммах его наличие трудно определить.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что в системе $\text{LiPO}_3\text{-NaF}$ с введением NaF происходит деполимеризация литий-метафосфатной пространственной цепи благодаря образованию концевых групп P-O-Na и P-F . Это значительно ослабляет структуру, что проявляется на свойствах стекол. Аналогичным является поведение фторида и, по данным работ [3,4], в стеклах системы $\text{NaPO}_3\text{-NaF}$ и $\text{NaPO}_3\text{-LiF}$. Авторы работ [5-8] утверждают об образовании в структуре стекол этих систем комплексов метафосфат-фторид щелочного металла типа $\text{Me}_2[\text{PO}_3\text{F}]$. Вероятно, в структуре стекол исследованной нами системе также возможно образование структурных мотивов типа $\text{LiNa}[\text{PO}_3\text{F}]$, учитывая близость исследованных систем.

**LiPO₃-NaF ՆԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ ԱՊԱԿԵԳՈՅԱՑՄԱՆ ՆԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ
ԵՎ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ՈՐՈՇ ՆԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Ա. Ա. ԶԱՆԳԻՆՅԱՆ

Ժամանակակից աշխարհում դժվար է պատկերացնել տեխնիկայի և տեխնոլոգիայի առաջընթացը առանց ապակիների: Ապակիները շատ կարևոր տեղ են զբաղեցնում նյութաբանությունում իրենց մի շարք յուրահատուկ հատկությունների շնորհիվ, որոնք հնարավոր է փոփոխել շատ լայն տիրույթներում, փոփոխելով քիմիական կազմը:

Ավանդական սիլիկատային, բորոսիլիկատային և այլ ապակիների հետ միասին այլալիական ֆտորոֆոսֆատային ապակիները մեծ հետաքրքրություն են առաջացնում: Ապակիների այս տեսակները լայնորեն օգտագործվում են գիտության և տեխնոլոգիայի տարբեր ճյուղերում, ինչպիսիք են օպտիկան, էլեկտրոնիկան, լազերային տեխնոլոգիաները (բարձր ճառագայթակայունությունը նյութերի ստեղծում), դոզիմետրական գործիքները, պինդ էլեկտրոլիտները և այլն:

Աշխատանքում ներկայացված է $\text{LiPO}_3\text{-NaF}$ համակարգում որոշված ապակեոյացման տիրույթը: Ուսումնասիրվել են ապակիների գծային ընդարձակման ջերմաստիճանային գործակցի (ԳԸՋԳ), դիլատոմետրիկ փափկեցման ջերմաստիճանի, խտության և մոլային ծավալի կախվածությունը դրանց բաղադրությունից: Դիֆերենցյալ ջերմային և ունտգենֆազային անալիզների օգնությամբ պարզվել են ապակիների բյուրեղացման հետևանքով առաջացած միացությունները: Ապակիներում NaF -ի ավելացումը լիթիում-մետաֆոսֆատային հիմքին բերում է նրա տարածական ցանցի դեպոլիմերացմանը և կառուցվածքի թուլացմանը:

GLASS FORMATION AND SOME PROPERTIES OF $\text{LiPO}_3\text{-NaF}$ SYSTEM

A. A. ZANGINYAN

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

Bld.10, Lane 2, Argutyan Str., Yerevan, 0051, Armenia

E-mail: ashotzz@mail.ru

It is impossible to imagine the progress of modern technologies without the synthesis of new and the improvement of existing materials. These materials must have unique properties which could be controlled. In this sense, glasses are indispensable due to the fact that it is possible to vary the chemical composition in a very wide range, as well as in view of the very interesting features of the vitreous state.

Along with traditional silicate, borosilicate and other glasses, alkaline fluorophosphate glasses are of great interest. These types of glasses are widely used in various branches of science and technology, such as optics, electronics, laser technologies (creation of materials with high radiation resistance), dosimetric instruments, solid electrolytes, etc.

The article describes glass formation in $\text{LiPO}_3\text{-NaF}$ system, along with several physicochemical properties, such as differential thermal analysis, thermal coefficient of linear expansion, deformation temperature, chemical resistance, density and molar volume. Differential thermal and X-ray structural analyses revealed compounds formed during glass crystallization. The addition of NaF to the lithium metaphosphate base leads to its depolymerization and weakening of the structure.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Николаева Л.В., Борисенко А.И. Тонкослойные стеклоэмалевые и стеклокерамические покрытия. Л., 1980, с. 88.
- [2] 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.
- [3] Ильин А.А., Пронкин А.А. // Физ. и хим. стекла, 1995, т. 21, №1, с. 123.
- [4] Соколов И.А., Тарлаков Ю.П., Нараев В.Н., Пронкин А.А. // Физ. и хим. стекла, 1998, т. 24, №6, с. 795.
- [5] Westman A.E.R., Murthy M.K. // J. Amer. Cer. Soc., v.47, №8, 1964, p. 375.
- [6] Бухалова Г.А., Мардиросова И.В. // Журнал неорг. химии, т. 11, вып. 1, 1966, с. 160.
- [7] Соколов И.А., Мурын И.В., Крийт В.Е., Горяинова А.Я., Пронкин А.А. Строение анионной матрицы щелочных фосфатных стекол. Вестник Санкт-Петербургского университета, сер. 4, вып. 4, 2012, с. 54.
- [8] Киприанов А.А., Карпущина Н.Г. // Физика и химия стекла, т. 32, №1, 2006, с. 3.