

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ
NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF ARMENIA

Հայաստանի քիմիական հանդես
Химический журнал Армении 75, № 3-4, 2022 Chemical Journal of Armenia

DOI: 10.54503/0515-9628-2022.75.3-248

ОСОБЕННОСТИ СТЕКЛОВАНИЯ И СВОЙСТВА
СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
В СИСТЕМЕ $\text{MgO/MgF}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Е. В. КУМКУМАДЖЯН, Т. В. ГРИГОРЯН, В. П. ТОРОЯН, Н. Б. КНЯЗЯН

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН РА
Армения, Ереван, 0051, ул. Аргутяна, 2 пер.,зд. 10
E-mail: ionx@sci.am

Поступило 28.11.2022

Повышенный интерес к стеклокристаллам магниевоборосиликатного состава, вызванный появлением новых областей их применения, связанных с их эксплуатацией при высоких температурах и давлениях, обусловил важность исследований, снижающих температуры варки и термической обработки стекол, повышающих термостойкость и механические характеристики стеклокристаллических материалов. Изучены область и особенности стеклообразования, и часть диаграммы состояния псевдотройной системы $0.9\text{MgO}/0.1\text{MgF}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, характер кристаллизации стекол от состава и температуры по разрезу $\text{Mg}(\text{O}_{0.9}\text{F}_{0.2})\text{B}_2\text{O}_3\text{-MgSiO}_3$ при частичной замене кислорода на фтор. Исследованы закономерности изменения физико-химических свойств стекол и стеклокристаллических материалов, полученных направленной кристаллизацией стекол. Выявлено, что область образования стекол граничит с областью ликвации в системе, где в равновесии при температуре 1200°C находятся два расплава, содержащие разные количества магнийборатной и магнийсиликатной составляющих. Выявлено, что при низкотемпературной кристаллизации стекол, содержащих до 30 мол.% SiO_2 , основной кристаллической фазой является $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$, структура которой строится на основе полиионов из BO_3 и BO_4 групп, а при высокой температуре выделяются одновременно борат и метасиликат магния MgSiO_3 . Обнаружено, что введение фтора расширяет область образования стекол как в двойной, так и в тройной системе. Показано, что при одностадийной термообработке стекла можно синтезировать стеклокристаллические материалы с относительно низкими значениями термического расширения $(55\text{-}60)\cdot 10^{-7}\text{K}^{-1}$ и высокой микротвердостью (Hv - 650-700 кг/мм^2).

Библ. ссылок 20, рис. 3.

Ключевые слова: стеклообразование, ликвация, кристаллизация, стеклокристалл, термический и фазовый анализ, термическое расширение, микротвердость.

Высокая однородность микроструктуры, прочность и износостойкость, химическая и термическая стойкость, возможность получения поверхности изделий высокого качества выдвинули стеклокристаллические материалы как наиболее перспективные материалы для развивающейся техники. Основным вопросом в теории и технологии получения стеклокристаллов с определенными свойствами остается изучение процессов фазового разделения исходных стекол и разработка наиболее оптимального режима направленной кристаллизации с получением материала необходимой структуры и определенными свойствами. Возможность получения стеклокристаллов на основе стекол боросиликатных, бороалюмосиликатных, оксифторидных систем связывается с их микроликвационной структурой, способствующей получению мелкозернистых, в ряде случаев, прозрачных стеклокристаллов, урегулированию механических и теплофизических параметров материала [1,2].

Наиболее перспективны системы для синтеза стеклокристаллов (ситаллов) на основе стекол алюмосиликатных систем $\text{Me}_2\text{O}(\text{MeO})\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Me – щелочной или щелочноземельный катион). В стеклообразующую систему можно ввести другие компоненты для модификации состава стекол и управления фазовых превращений, получения материала необходимой структуры и свойств. В зависимости от выделяющихся кристаллических фаз, высокими теплофизическими характеристиками отличаются форстеритовые и энстатитовые ситаллы, однако магнийсодержащие силикатные системы имеют высокие температуры ликвидуса (T плавления кристаллов: $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-}1900^\circ\text{C}$, $\text{MgSiO}_4\text{-}1560^\circ\text{C}$) и синтезировать стекла на их основе весьма сложно, используя даже высокие скорости охлаждения расплава.

Частичная замена в оксидных стеклах кислорода на фтор, отличающегося низкой поляризуемостью, позволяет снизить температуру ликвидуса системы и вязкость расплава, а присутствие второго стеклообразователя B_2O_3 способствует увеличению склонности системы к метастабильной ликвации, обогащению одной из фаз оксидом магния и направленной кристаллизацией синтезировать термостойкие стеклокристаллы [3,4].

При синтезе стекол происходит обмен анионами между оксидами и фторидами, в результате которого частично фтор встраивается в первую координационную сферу бора, образуя комплексные анионы $[\text{BO}_{3/2}\text{F}]^-$ 2Mg^{2+} , а другая часть ионов фтора локализуется вблизи катиона магния в позициях $\text{Mg}(\text{O},\text{F})_{4\div6}$, более подвижны и способствуют процессу фазового разделения (метастабильной ликвации). Идея связывания фтора с борат-

ной и алюминатной составляющей стекла получило начальное развитие в работах [4-6]. При исследовании серии борсодержащих стекол на основе оксифторидных систем показано, что фтор соединяется преимущественно с атомами бора и удерживается в структуре стекла. При синтезе стеклокристаллов с определенным значением теплового расширения, связанным с ТКЛР выделившихся кристаллов, необходимо подбирать исходный состав стекла с таким расчетом, чтобы остаточная стеклообразная фаза также имела бы близкие значения ТКЛР с кристаллом. В этом случае наблюдаются наиболее низкие значения остаточных напряжений, возникающих вследствие разницы ТКЛР сосуществующих кристаллических и стеклообразных фаз.

В работе изучены область и особенности стеклообразования, и часть диаграммы состояния псевдотройной системы $0.9\text{MgO}/0.1\text{MgF}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, характер кристаллизации стекол от состава и температуры по разрезу $\text{Mg}(\text{O}_{0.9}\text{F}_{0.2})\cdot\text{B}_2\text{O}_3 - \text{MgSiO}_2$ при частичной замене кислорода на фтор. Исследованы закономерности изменения физико-химических свойств стекол и стеклокристаллических материалов, полученных направленной кристаллизацией стекол.

Методы исследования.

Синтез стекол проводился в корундовых тиглях при температурах 1250-1400 °С с продолжительностью 30-40 мин. (скорость охлаждения расплава $\sim 10 \text{ K}\cdot\text{с}^{-1}$). В качестве исходных материалов при синтезе стекол использованы химически чистые SiO_2 , MgO , B_2O_3 и MgF_2 . С целью уменьшения летучести фтора, при синтезе стекол, применялся предварительно спеченный оксифторид магния эвтектического состава $0,9\text{MgO}/0,1\text{MgF}_2$, имеющего температуру плавления на $\sim 35^\circ\text{C}$ ниже фторида магния. Стеклообразование определялось методом закалки 15-20 с расплава на металлической плите. Кристаллизацию стекол, температуру ликвидуса системы и характерные температуры стекла (t_g , t_f) изучали термогравиметрическим анализом на Q - 1500 дериватографе, Измерение температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) стекол и стеклокристаллических материалов проводилось на кварцевом dilatометре ДКВ-4 при скорости нагрева 5 K мин^{-1} , $\Delta\alpha \pm 3\cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре URD 63 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения и никелевого фильтра.

Экспериментальная часть

Изученная система отличается относительно узкой областью образования гомогенных стекол, расположенной на полях первичной кристаллизации соединений $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ и MgSiO_3 и примыкающей к стороне псевдо-

бинарной системы $0.9\text{MgO}/0.1\text{MgF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ (рис.1). В оксидной тройной системе $\text{MgO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ выявлено образование пяти бинарных соединений, которые представлены ортосиликатом и метасиликатами магния (Mg_2SiO_4 , MgSiO_3) и боратами $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$, $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ и MgB_4O_7 . Метасиликат плавится инконгруэнтно при 1577°C , образуя расплав ($\text{MgO } 37,5\%$, $\text{SiO}_2 \text{ } 62,5\%$) и кристаллы Mg_2SiO_4 , что сопровождается резким повышением температуры ликвидуса, затрудняющей получение расплава. В системе не выявлено образование тройного соединения, что объясняется несовместимостью тригональных боратных и тетраэдрических силикатных групп [7,8].

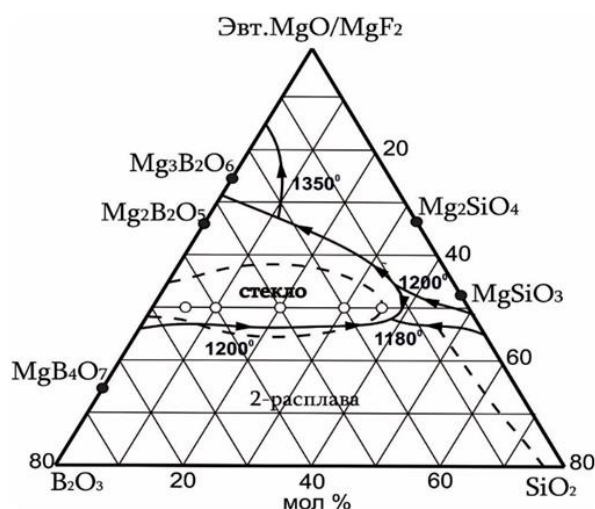


Рис.1. Области стеклования, стабильной ликвации и часть диаграммы состояния системы $\text{Mg}(\text{O}_{0.9}\text{F}_{0.2})\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

В исследованной системе выявлена область стабильной ликвации двух расплавов (выше $\sim 1200^\circ\text{C}$), где в равновесии с кристобалитом находятся два расплава с разным содержанием MgO , B_2O_3 и SiO_2 . Важной особенностью системы является наличие стабильной и метастабильной несмешиваемости в псевдодвойных системах $0,9\text{MgO}/0,1 \text{MgF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ и $0,9\text{MgO}/0,1 \text{MgF}_2\text{-SiO}_2$.

Область ликвации в тройной системе выходят на две стороны концентрационного треугольника относительно широкой полосой. Авторами работ [9] отмечено, что область ликвации в оксидной системе $\text{MgO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ заканчивается, не достигая стороны $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Выявлено также, что склонность расплавов к фазовому разделению в системах с щелочноземельными металлами увеличивается при увеличении силы поля модифицирующего катиона [10-11]. Сопоставление областей несмешиваемости и, особенно, области образования гомогенных стекол и их расширение при

введении фтора, указывает, насколько значительна в борсодержащих системах способность образующихся оксифторидных структурных групп увеличить склонность расплава к стеклообразованию [12].

Из кривых дифференциально термического (ДТА) анализа стекол видно, что синтезированные стекла отличаются высокими значениями температуры стеклования, изменяющимися в интервале 850-910 °С, а начало размягчения – 1025-1040 °С (Рис.2а). Характер кристаллизации стекол, судя по интенсивности термических эффектов и их количества, практически идентичен.

Интенсивная стадия процесса кристаллизации стекол происходит выше 1040 °С, которая проявляется выраженным низкотемпературным экзотермическим эффектом на кривых ДТА. Значительный экзотермический эффект и максимальная кристаллизация стекла при 1200-1250 °С по данным РФА, соответствует выделению $Mg_2B_2O_5$ (рис.2б).

Согласно диаграмме состояния исследованной системы, далее путь кристаллизации может продолжаться по прямой, показанной стрелкой на диаграмме (рис.1). Второй высокотемпературный экзотермический эффект на ДТА проявляется при 1330-1360 °С и соответствуют выделению метасиликата магния $MgSiO_3$. Температурный интервал между первичной и основной кристаллическими фазами составляет ~60-140 °С, что указывает в пользу двухступенчатой термообработки стекол для получения стеклокристалла мелкокристаллической структурой [13-15].

Следовательно, при увеличении соотношения $(MgO/MgF_2)/(B_2O_3+SiO_2)$ максимальная интенсивность кристаллизации стекол смещается в низкотемпературную область.

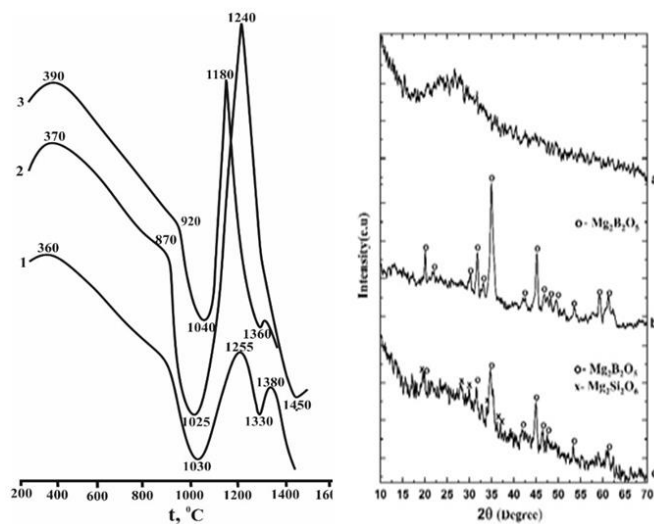


Рис.2 а. Термограммы стекол, по разрезу $Mg(O_{0.9}F_{0.2})$ -50 мол %, содержащих: 10, 20, 30 мол.% $MgSiO_3$; б – Рентгенограммы продуктов термообработки стекла, содержащего 20 мол.% $MgSiO_3$ при 850, 1000, 1050 °С.

Различие структуры стеклокристаллического материала и исходного стекла выявляется в характере изменения их свойств в результате кристаллизационной термообработки стекол. В ряде случаев при образовании стеклокристалла близость структуры стекла и выделившихся кристаллов предопределяет плавное изменение свойств стеклокристаллических материалов. Совместное введение оксида и фторида магния практически позволяет получать относительно легкоплавкие стекла с управляемым содержанием фтора и на их основе стеклокристаллические материалы с повышенными механическими характеристиками. При синтезе ситаллов с низким значением ТКЛР необходимо не только выделять из стекла кристаллы с низкими значениями расширения, но и подбирать исходный состав стекла с таким расчетом, чтобы остаточная стеклообразная фаза также имела сравнительно низкое значение ТКЛР [16,17]. В этом случае наблюдаются наибольший эффект и низкие значения остаточных напряжений, возникающих вследствие разницы ТКЛР сосуществующих кристаллических и стекловидных фаз в ситалле.

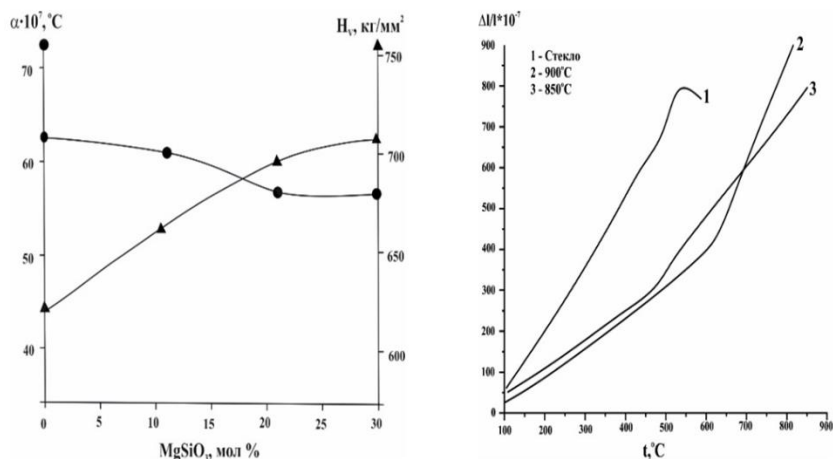


Рис.3.а. зависимости ТКЛР (1) и H_v (2) ситаллов от состава.

Термообработка при 900 °C, 2ч, б. относительное удлинения стекла, содержащего 20 мол.% MgSiO_3 и стеклокристаллических материалов, полученных термообработкой стекла при 850 °C и 900 °C, время выдержки 2 ч.

Исследования ТКЛР и микротвердости от состава ситаллов, полученных при высокой температуре термообработки (900 °C) стекол показали, что с увеличением содержания в стекле SiO_2 и изменения соотношения боратной и силикатной составляющих способствует образованию тонкокристаллической структуры, характерной для ситаллов. Увеличение соотношения в стеклокристалле $\text{MgSiO}_3/\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ способствует, по-видимому, более плотной упаковке пластинчатых и игольчатых кристаллов, обеспе-

чивающей повышение значения микротвердости и понижения теплового расширения стеклокристаллов [14,18].

В целом, тепловое расширение стеклокристалла, содержащего не менее двух пространственно-увязанных фаз, зависит от ТКЛР составляющих фаз, их относительного объемного содержания и коэффициента всестороннего сжатия. Следовательно, уменьшение α (ТКЛР) ситалла, (рис.3а) обусловлено уменьшением молярного объема остаточной стеклообразной матрицы и увеличением количества прочных связей Si-O-Mg в структуре. На рис.3б. приведены кривые относительного удлинения стекла, содержащего 20 мол. % MgSiO_3 и стеклокристаллов, полученных термообработкой стекла при 850° и 900°C . Отсутствие на кривой расширения стекла появления площадки при нагревании ниже температуры стеклования указывает на отсутствие релаксационных процессов и микроликвации в стекле [9,19].

Появление изломов на кривых относительного удлинения стеклокристаллов объясняется как с изменением микроструктуры вещества, т.е. формы и размеров кристаллов, их взаимного расположения, так и полиморфным превращением при температуре около 600°C клиноэнстатита MgSiO_3 в энстатит. При модификационном переходе основные кристаллографические направления остаются неизменными, а изменяются только связи Mg – O, приводящих к увеличению термического расширения стеклокристаллов [20]. Повышение микротвердости стеклокристаллов с увеличением содержания MgSiO_3 в исходном стекле связано с увеличением концентрации в продуктах кристаллизации метасиликата магния, кристаллы которого совместно с боратной составляющей создают в объеме остаточного стекла пространственный каркас, способствующий увеличению значения микротвердости до 700 кг/мм^2 . Исследования влияния концентрации MgF_2 на микротвердость ситаллов показали, что введением фторида возможно регулировать соотношения выделившихся кристаллических фаз и величины микротвердости на 50 кгс/мм^2 и более. В области содержания 20-30 мол.% MgSiO_3 значения свойств α_T и H_v практически не меняются, что объясняется образованием единого боросиликатного каркаса стекла и вхождением тетраэдров $\text{B}(\text{O},\text{F})_4$ в пространственную сетку стекла. Следовательно, для увеличивающий объема кристалличности и увеличения микротвердости материалов при низкотемпературной кристаллизации существенное значение имеет длительность процесса термообработки.

Заключение.

Исследованием системы $0.9\text{MgO}/0.1\text{MgF}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ выявлено образование ограниченной области стеклообразования, расположенной на полях первичной кристаллизации соединений $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ и MgSiO_3 и примыкающей к границе области ликвации в тройной системе. Обнаружено, что

введение эвтектики 0,9MgO/ 0,1MgF₂ расширяет область образования оксидных стекол как в двойной, так и в тройной системе. Показано, что значения α_T и H_v ситаллов зависят как от соотношения объема кристаллических фаз Mg₂B₂O₅ / MgSiO₃, так и от структурных особенностей остаточной стеклообразной матрицы. Выявлено, что введением фторида возможно регулировать соотношения выделившихся кристаллических фаз и длительность процесса низкотемпературной термообработки.

ԱՊԱԿԻԱՑՄԱՆ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԵՎ ԱՊԱԿԵԲՅՈՒՐԵՂԱՑԻՆ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ MgO/MgF₂-B₂O₃-SiO₂ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ

**Ե. Վ. ԿՈՒՄԿՈՒՄԱՋՅԱՆ, Տ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ,
Վ. Պ. ԹՈՐՈՅԱՆ, Ն. Բ. ԿՆՅԱՋՅԱՆ**

Մագնեզիումի բորոսիլիկատային բաղադրության ապակեբյուրեղների նկատմամբ աճող հետաքրքրությունը կապված է դրանց կիրառման նոր ոլորտների առաջացման հետ՝ բարձր ջերմաստիճանների և ճնշման պայմաններում դրանց շահագործմամբ՝ պայմանավորված ապակու եփման և ջերմային մշակման ջերմաստիճանը նվազեցնող, ապակեբյուրեղային նյութերի ջերմակայունությունը և մեխանիկական բնութագրերը բարձրացնող հետազոտությունների կարևորությունը: Ուսումնասիրվել են ապակեգոյացման տիրույթը և առանձնահատկությունները, ինչպես նաև 0.9 MgO/0.1 MgF₂-B₂O₃-SiO₂ կեղծ եռակի համակարգի վիճակի դիագրամի մի մասը, ապակու բյուրեղացման բնույթը՝ կախված բաղադրությունից և ջերմաստիճանից Mg(O_{0.9}F_{0.2})B₂O₃ - MgSiO₃ կտրվածքի երկայնքով՝ թթվածնի մասնակի փոխարինմամբ ֆտորով: Ուսումնասիրվել են ուղղորդված բյուրեղացումով ստացված ապակիների և ապակեբյուրեղային նյութերի ֆիզիկաքիմիական հատկությունների փոփոխությունների օրինաչափությունները: Պարզվել է, որ ապակեգոյացման տիրույթը սահմանակից է համակարգի լիքվացիայի տիրույթին, որտեղ 1200 °C ջերմաստիճանում տարբեր քանակությամբ մագնեզիումի բորատի և մագնեզիումի սիլիկատային բաղադրիչներ պարունակող երկու հալույթները հավասարակշռության մեջ են: Պարզվել է, որ մինչև 30 մոլ.% SiO₂ պարունակող ապակիների ցածրջերմաստիճանի բյուրեղացման ժամանակ հիմնական բյուրեղային ֆազը Mg₂B₂O₅ է, որի կառուցվածքը կազմված է BO₃ և BO₄ խմբերի պոլիիոններից, իսկ բարձր ջերմաստիճանում միաժամանակ անջատվում են մագնեզիումի բորատ և մետասիլիկատ MgSiO₃: Պարզվել է, որ ֆտորի ներմուծումն ընդլայնում է ապակեգոյացման տիրույթը ինչպես երկակի, այնպես էլ եռակի համակարգերում: Յուրյց է տրված, որ ջերմային ընդարձակման գործակցի համեմատաբար ցածր (55-60) 10⁻⁷.K⁻¹ և բարձր միկրոկարծրության (Hv-650-700 կգ/մմ²) արժեքներով ապակեբյուրեղային նյութերը կարող են սինթեզվել միաստիճանային ջերմային մշակմամբ:

FEATURES OF THE GLASS VITRIFICATION AND PROPERTIES OF GLASS-CRYSTALLINE MATERIALS IN THE $\text{MgO/MgF}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ SYSTEM

Ye. V. KUMKUMAJYAN, T. V. GRIGORYAN, V.
P. TOROYAN AND N. B. KNYAZYAN

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

The increased interest in glass-ceramic of magnesium boron-silicate composition, caused by the emergence of new areas of their application associated with their operation at high temperatures and pressures, determined the importance of studies that reduce the temperatures of melting and heat treatment of glasses, and increase the thermal stability and mechanical characteristics of glass-ceramic materials. The area and features of glass formation, and part of the state diagram of the $0.9\text{MgO}/0.1\text{MgF}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ pseudo-ternary system, the nature of glass crystallization as a function of composition and temperature along the $\text{Mg}(\text{O}_{0.9}\text{F}_{0.2})\text{-B}_2\text{O}_3\text{-MgSiO}_3$ section with partial replacement of oxygen by fluorine were studied. Regularities of changes in the physicochemical properties of glasses and glass-ceramic materials obtained by directional crystallization of glasses are studied. It was revealed that the area of glass formation borders with the area of liquation in the system, where two melts containing different amounts of magnesium borate and magnesium silicate components are in equilibrium at a temperature of 1200 °C. It was found that during low-temperature crystallization of glasses containing up to 30 mol.% SiO_2 , the main crystalline phase is $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$, the structure of which is built on the basis of polyions from BO_3 and BO_4 groups, and at high temperature magnesium borate and metasilicate MgSiO_3 precipitate simultaneously. It has been found that adding the fluorine expands the region of glass formation in both binary and ternary systems. It has been shown that glass-ceramic materials with relatively low thermal expansion values ($55\text{-}60 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$) and high microhardness ($\text{Hv-}650\text{-}700 \text{ kg/mm}^2$) can be synthesized with single-stage heat treatment of glass.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Саркисов П.Д., Михайленко Н.Ю., Орлова Л.А. -Стеклокристаллические материалы в структуре современного материаловедения// Стекло и керамика, 2003, №9, с. 8-13 [Russ. Glass and Ceramics, Int. Ed, 2003, 60, с.с. 261-265].
- [2] Потапов О. В., Фокин В. М., Уголков В. Л., Суслова Л. Я., Филипович В. Н. -Влияние содержания Na_2O на кинетику нуклеации в стеклах составов, близких к стехиометрии $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ // Физика и химия стекла, 2000, т. 26, №1, с. с. 39-47 [Russ. Glass Physics and Chemistry, Pleiades Publishing, 2000, 26, p.p. 27-32].
- [3] Bertolini, M. J. et al. - Evaluation of glass ionomer cements properties obtained from niobium silicate glasses prepared by chemical process// J. Non-Cryst. solids, 2005, v. 344, p.p. 170-175.
- [4] Князян Н.Б. - Неорганические оксифторидные боратные стекла // Хим. ж. Армении, 2017, т.70, №4, с. с. 499-521.
- [5] Tahereh Hafshejani Mohammadi et al. - Antibacterial glass-ionomer cement restorative materials: A critical review on the current status of extended release formulations.//J.Control. Release, 2017, 262, p.p. 317-328.

- [6] Clifford A., Hill R. G., Towler M. R., Wood D. - The crystallisation of glasses from the ternary $\text{CaF}_2\text{-CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{-P}_2\text{O}_5$ system// J. Journal of Mater.Sci., 2001, v. 36, p.p. 3955-3961
- [7] Huang X., Asano K., Fujisawa T. and etc. - Thermodynamic Properties of the MgO-BO1.5-SiO_2 System at 1723 K//ISIJ Int, 1996, v. 36, №1, p.p. 1360-1365.
- [8] Горошков В.С, Савельев В.Г., Федоров Н.Ф. - Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. М., Высшая школа, 1988, с.400.
- [9] Мазурин О.В., Роскова Г.П., Фверянов И.И., Антропова Т.И. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение. Л., Наука, 1991, 276с
- [10] Stamboulis A., Hill R.G., Law R.V. - Characterization of the structure of calcium aluminosilicate and calcium fluoro-alumino-silicate glasses by magic angle spinning nuclear magnetic resonance (MAS-NMR) // J. Non-Crystalline Solids. 2004.,v. 333. p.p.101-107.
- [11] Tiegel M., Mndreas Herrmann M. and etc.- Magnesium aluminosilicate glasses as potential laser host material for ultrahigh power laser systems Magnesium aluminosilicate glasses as potential laser host material for ultrahigh power laser systems// J. Mater. Chem. C, 2013, 1, p.5031-5039
- [12] Князян Н.Б. - Влияние предкристаллизационного фазового разделения алюмосиликатных стекол на свойства прозрачной стеклокерамики // Химия и материаловедение: Труды Кольского научного центра, 2018 (9), ч. 2, с.с. 48-53.
- [13] Shakhgildyan G.Yu, Lipatiev A.S., Vetchinnikov M.P. et al. - One-step micro-modification of optical properties in silver-doped zinc phosphate glasses by femtosecond direct laser writing // J.Non-Cryst. Solids. 2018, v.481, pp. 634-642.
- [14] Меликсетян Л.Е., Кумкумаджян Е.В., Манукян Г.Г., Князян Н.Б. -Исследование процесса кристаллизации стекол системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ для синтеза кордьеритовых стекол // Химия и материаловедение: Труды Кольского научного центра, 2015, 5(31), с. с. 112-116.
- [15] Оганесян М.Р., Князян Н.Б. - Синтез биоактивных стеклокристаллических материалов в системе $\text{CaMgSiO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // Хим. ж. Армении. 2021, т.74, №1-2, с. с. 25-34
- [16] Shamsudin Z., Hodzic A., Soutis C., Hand R.J., Hayes S.A., Bond I.P. - Characterization of Thermo-mechanical Properties of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Glass Ceramic with Different Heat Treatment Temperatures //J.Mater.Sci., 2011, v. 46, №17, p.p. 5822
- [17] Yeganyan J.R. Physico-chemical properties and structural transformations in the synthesis of boroaluminosilicate glass-crystal materials //Journal of Chemistry and chemical engineering, 2021, N1, p. 3-8.
- [18] Оганесян М.Р., Оганесян Р.М., Князян Н.Б. - Разработка стоматологического ситалла на основе фосфорсодержащей алюмосиликатной системы // Вестник НПУА. Химические и природоохранные технологии, 2017, № 2, с. с. 9-17.
- [19] Мананков А. В., Гасанова Э. Р. Исследование зависимости физико-химических и теплофизических свойств стеклокристаллических материалов от их состава // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета, 2018, № 1, с. с. 175-186
- [20] Минералы. Справочник, т.3, М, Наука, 1981, с. с. 616.