

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 76, № 3, 2023 Chemical Journal of Armenia

DOI: 10.54503/0515-9628-2023.76.3-199

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХВОСТОВ КАДЖАРАНСКОГО
МЕДНО-МОЛИБДЕНОВОГО КОМБИНАТА (ХКММК) ДЛЯ
СИНТЕЗА СТЕКОЛ С МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

М.А. ПОГОСЯН, М.С. САРГСЯН

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН РА,
Ереван, 0051, ул. Аргутяна, 2 пер., 10
E-mail: pogosyanmanuk01@gmail.com

Поступило: 31.05.23

Изучена область стеклообразования в системах ХКММК - Li_2O - V_2O_5 и ХКММК - LiFe_5O_8 - V_2O_5 . Определены наиболее интересные составы и исследованы плотность, температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) стекол. Выявлено, что стекла слабомагнитные. Исследование магнитной проницаемости закристаллизованных образцов стекол показало, что кристаллизация сильно усиливает магнитные свойства, достигающих до значений практического применения благодаря выпадению литиевого феррошпинеля в образцах. Исследование удельного объемного электросопротивления закристаллизованных образцов литий-ферритной системы показало, что они имеют ярко выраженные позисторные эффекты при разных температурах, что позволит использовать их в датчиках различного назначения. Проведенная работа показывает, что хвосты Каджаранского медно-молибденового комбината могут быть успешно использованы для получения электронных материалов.

Библ. ссылок 6, рис. 11.

Ключевые слова: хвосты, стекло, магнитная проницаемость, литиевый феррошпинель, позистор.

Охрана и эффективное использование недр является одной из актуальнейших проблем современности. По данным некоторых открытых источников, например, в [1, 2], есть информация о существовании в Армении 19 хранилищ хвостов, которые образовались от переработки медно-молибденовых и других месторождений. В частности, в Каджаранском медно-молибденовом комбинате имеется 4 хранилища

хвостов, из которых самое крупное Арцваникское содержит 95 млн. м³ хвостов. Из сказанного очевидно, что утилизация этих отходов является очень важным экологическим, природоохранным мероприятием.

Ниже, в таблице 1 представлен примерный химический состав этих хвостов, что с некоторыми несущественными различиями выражает полную картину химических составов всех имеющих хвостов.

Таблица 1

Компонент	Mo	Cu	Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
Содержание, масс. %	0,013	0,13	9,0	3,2	3,89	54-57	16-18	1,45	2,98
Компонент	MnO	P ₂ O ₅	S						
Содержание, масс. %	0,12	0,12	2,1						

Можно констатировать, что основные компоненты состава представлены в виде оксидов кремния, алюминия, железа, кальция, магния и серы. Также надо отметить, что хвосты содержат значительное количество таких элементов как рений, висмут, селен, теллур, серебро и золото, которые очень важны для полупроводниковой техники.

Без дополнительной корректировки состава эти хвосты при температуре 1500-1550 °С образуют стекло, которое можно использовать для утилизации ядерных отходов, для получения стекловолокна и стекловаты.

Однако, как видно из таблицы, хвосты содержат около 10 масс. % оксида железа в пересчете на Fe₂O₃. Это дает основание предполагать, что их можно использовать для получения стекол и стеклокомпозитов с магнитными свойствами, которые в настоящее время становятся важными материалами для развития современной области электроники - спинтроники (магнетроники).

Целью настоящей работы явилось исследование стеклообразования, магнитных и ряд физико-химических свойств стекол систем ХКММК - Li₂O - В₂O₃ и ХКММК - LiFe₅O₈ - В₂O₃.

Синтез стекол проводили с использованием хвостов Каджаранского медно-молибденового комбината, Н₃ВO₃ марки «Б» (ГОСТ 18704-787), Li₂CO₃ марки «ХЧ» (ТУ 6-09-3728-74). В системе ХКММК - LiFe₅O₈ - В₂O₃ взяли Li₂CO₃ и Fe₂O₃ марки «Ч» (ТУ 6-09-563-74) и предварительно синтезировали LiFe₅O₈ по методу, описанному в работе [3], из Li₂CO₃ и Fe₂O₃ в молекулярном соотношении 1/5 в корундовых тиглях при температуре 1100 °С с выдержкой 2 часа.

Варку стекол в количестве 35-40 г. проводили в электрической печи с карбидокремниевыми нагревателями в корундовых тиглях, при 200

температуре 1350 °С, с выдержкой 25-30 мин. Образцы стекол для исследования получали путем отливки расплавов в стальные формы и отжигали в муфельной печи при температурах 500-550 °С.

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) стекол измеряли на dilatометре ДКВ5-А по стандартной методике (погрешность измерений $\pm 3 \cdot 10^{-7}$ град.⁻¹) Температуру начала деформации определяли из dilatометрических кривых.

Плотность стекол определяли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде согласно ГОСТ 9553-2017. Мольные объемы рассчитывали по известной формуле на основе данных плотностей и молекулярных составов соответствующих стекол. Измерения магнитной проницаемости образцов проводили по методу магнитных весов Фарадея в поле постоянного магнита с индукцией поля 10 мТл. В качестве эталонного образца служил феррит 2000НМ. Дериватографические исследования проводили на дериватографе марки Q-1500. Навеска образцов составила 700-1000 мг, скорость нагрева 10 °С/мин. Рентгенофазовый анализ закристаллизованных образцов стекол был проведен с использованием дифрактометра ДРОН-1,5 при комнатной температуре. Использовалось медное излучение ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$), отфильтрованное через Ni – фильтр. Скорость счетчика составляла 2 °/мин.

Температурную зависимость электросопротивления в твердом состоянии измеряли по общепринятой методике при помощи тераомметра Е6-13 на компьютеризированной установке. Образцы прессованных термообработанных таблеток, изготовленных в виде плоскопараллельных дисков толщиной 1-2 мм и диаметром 7-8 мм покрывали серебряными электродами методом вакуумного напыления на установке ВУП-2К, на обе стороны. Расчет электросопротивления проводили по формуле:

$$\rho_v = R_v \cdot S/b,$$

где: ρ_v - удельное объемное сопротивление в Ом.см; R_v - объемное сопротивление в Ом; S - поверхность электродов в см²; b - толщина образцов в см.

Диэлектрическую проницаемость и диэлектрические потери образцов измеряли в автоматическом режиме записи на прецизионном LCR метре модели 1920 фирмы Quad Tech США одновременно на частоте 10² Гц. Величина диэлектрической проницаемости диэлектрика оценивали как отношение емкости конденсатора C_x , между обкладками которого находился данный диэлектрик, к емкости конденсатора C , обкладки которого разделены воздухом (точнее вакуумом, т.к. $\epsilon_{\text{воздуха}}=1.0006$):

$$\epsilon = C_x/C$$

Т.е. реально измерялась только емкость исследуемого диэлектрика, принимая $\epsilon_{\text{воздуха}} \sim 1$. Использовали образцы, приготовленные для изме-

рения электросопротивления. Диэлектрические потери, а чаще всего угол диэлектрических потерь или тангенс этого угла, принято считать отношением величины рассеянной мощности единицы объема конденсатора к напряжению, частоте и емкости того же конденсатора:

$$\operatorname{tg}\delta = Q/U^2 \nu C,$$

где: Q - мощность, поглощенная конденсатором в $\kappa\text{вт}$; U - напряжение поля в $\kappa\text{В}$; C - емкость конденсатора, пФ ; ν - частота электрического поля, Гц .

На рис. 1 представлена область стеклообразования в системе ХКММК - Li_2O - B_2O_3 .

Область стеклообразования в двойной системе Li_2O - B_2O_3 взята из работы [4]. Как видно, при принятых условиях определения (см. методику проведения эксперимента) область стеклообразования в псевдодвухкомпонентной системе ХКММК - B_2O_3 ограничивается содержанием ХКММК порядка 35 мол.%. Совместное присутствие ХКММК и Li_2O при их молекулярном соотношении 1/3, в принятых нами условиях исследования стеклообразования, позволяет получить стекло с минимальным содержанием B_2O_3 , порядка 10-12 мол.%.

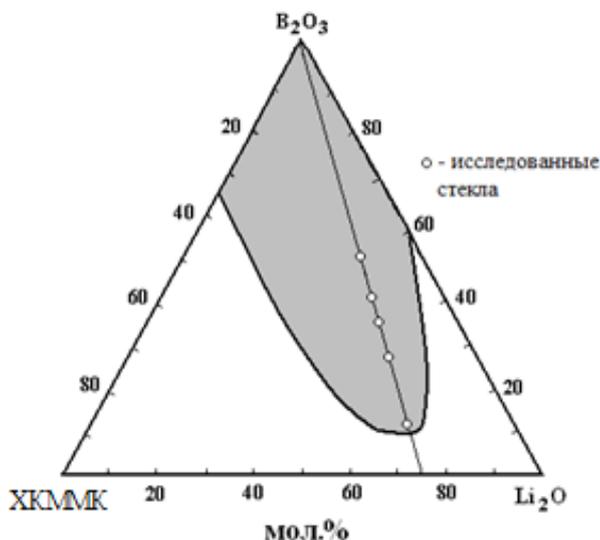


Рис. 1. Область стеклообразования в системе ХКММК - Li_2O - B_2O_3 .

На рис. 2 представлены изменения плотности и молярного объема стекол системы ХКММК - Li_2O - B_2O_3 по разрезу ХКММК/ Li_2O =1/3. Как видно, и величина плотности, и величина молярного объема стекол с увеличением концентрации B_2O_3 увеличиваются.

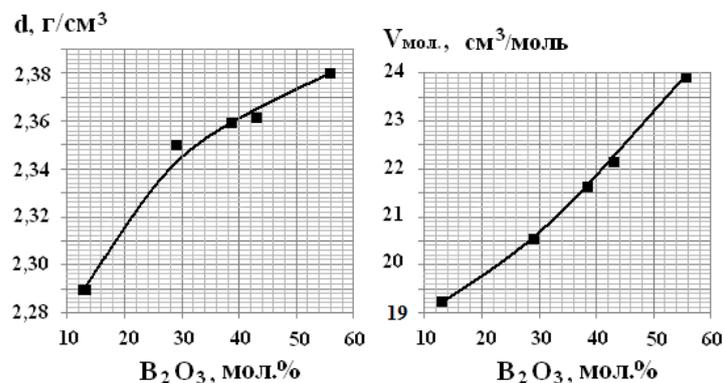


Рис. 3.1.2. Плотность и молярный объем стекол системы XKMMK - Li₂O - V₂O₃ по разрезу XKMMK/Li₂O=1/3.

Очевидно это связано с тем, что относительно малому изменению плотности от исходного состава до конечного (всего 0,09 единиц) соответствует довольно резкое увеличение молекулярного веса стекол от значения 44,5 до 57,1 единиц. Таким образом, можно констатировать, что некоторое увеличение плотности не приводит к уплотнению структуры с увеличением концентрации V₂O₃. Об этом свидетельствуют также изменения ТКЛР и температуры начала деформации ($t_{\text{нд}}$) этих стекол, приведенных на рис. 3.

Уменьшение ТКЛР стекол с увеличением концентрации V₂O₃ свидетельствует об упрочнении химических связей в структуре. С другой стороны, уменьшение ТКЛР должно сопровождаться увеличением тем-

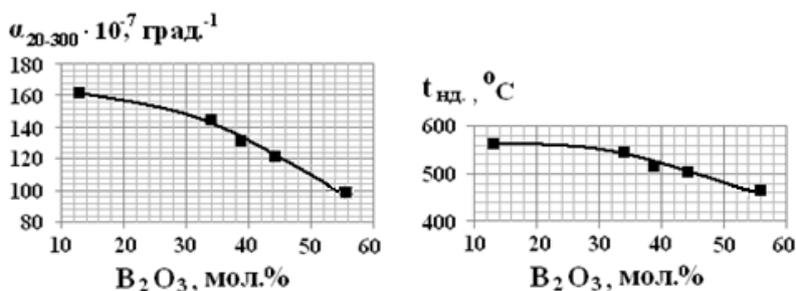


Рис. 3. Изменение ТКЛР и температуры начала деформации стекол системы XKMMK - Li₂O - V₂O₃ по разрезу XKMMK /Li₂O=1/3.

ператур начала деформации стекол. Однако, как видно из рис. 3, температура начала деформации стекол по мере увеличения концентрации V₂O₃ уменьшается. Этот факт можно объяснить тем, что несмотря на некоторое упрочнение структуры и усиление сил связи между атомами с увеличением содержания V₂O₃, как это отмечается во многих работах,

так и в классической работе Аппена [5], структура стекол из трехмерно-сшитых $[\text{VO}]_4$ тетраэдров постепенно переходит в двухмерно связанную цепь, структурной единицей которой являются треугольники $[\text{VO}]_3$, между слоями которых связи несколько ослаблены. Как указанный структурный фактор, так и фактор аддитивного вклада более легкоплавкого V_2O_3 приводят к некоторому снижению температур деформации стекол. Такой характер изменения ТКЛР и температуры начала деформации может быть желательным при решении таких задач, где нужно сочетать низкое значение ТКЛР с легкоплавкостью.

Исследование магнитной проницаемости данного разреза показало, что эти стекла немагнитные. Этот факт свидетельствует о том, что при синтезе стекол взаимодействие между оксидом железа, содержащимся в ХКММК, и компонентом Li_2O по этому разрезу составов не сопровождается образованием магнитной фазы. Поэтому для придания стеклам магнитных свойств в дальнейшем была исследована стеклообразующая система ХКММК – V_2O_3 - LiFe_5O_8 . На рис. 4. представлена область стеклообразования в системе ХКММК – LiFe_5O_8 - V_2O_3 .

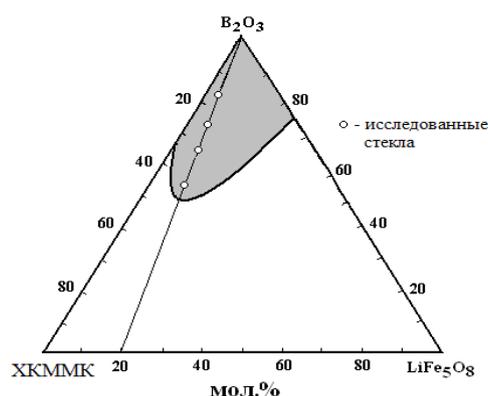


Рис. 4. Область стеклообразования в системе ХКММК – LiFe_5O_8 - V_2O_3 .

Стеклообразование в двойной системе LiFe_5O_8 – V_2O_3 ограничивается содержанием литиевого феррита 25 *мол%*. Замена Li_2O на LiFe_5O_8 значительно сужает область стеклообразования. Более того, она получается вытянутой в сторону ХКММК и максимальное количество совместного присутствия ХКММК с LiFe_5O_8 совпадает с их соотношением 5/1, при этом содержание V_2O_3 составляет порядка 50 *мол%*. Все это происходит из-за высокой тугоплавкости LiFe_5O_8 (порядка 1600 ± 15 °С согласно [6]) по сравнению с другими компонентами.

При исследовании физико-химических свойств в этой системе

наиболее оптимальными оказались стекла разреза ХКМ/LiFe₅O₈=5/1. Составы исследованных стекол на диаграмме стеклообразования указаны прозрачными точками на линии данного разреза. Максимальное количество В₂O₃ в этих стеклах составляло порядка 83-85 мол. %, выше этого содержания уже имели место ликвационные процессы.

На рис. 5. представлены изменения плотности и мольного объема стекол системы ХКММК – LiFe₅O₈ - В₂O₃ по разрезу с молекулярным соотношением ХКММК/LiFe₅O₈ = 5/1.

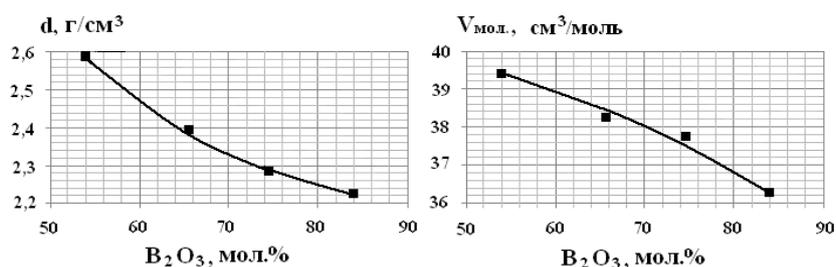


Рис. 5. Плотность и мольный объем стекол системы ХКММК – LiFe₅O₈ -В₂O₃ по разрезу ХКММК/LiFe₅O₈ = 5/1.

Как видно из рисунка, с увеличением концентрации В₂O₃ плотность уменьшается, уменьшается также мольный объем, что связано не уплотнением структуры, а значительным уменьшением молекулярного веса стекол (с 96,6 до 79,6).

Изменение ТКЛР и температур начала деформации (t_{нд.}) стекол системы ХКММК - LiFe₅O₈ - В₂O₃ по разрезу ХКММК /LiFe₅O₈=5/1, показано на рисунке 6.

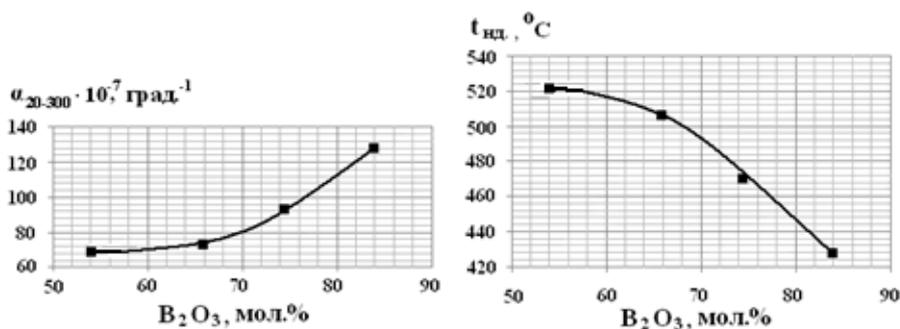


Рис. 6. Изменение ТКЛР и температур начала деформации (t_{нд.}) стекол системы ХКММК- LiFe₅O₈ - В₂O₃ по разрезу ХКММК /LiFe₅O₈=5/1.

Из рисунка видно, что чем больше значение концентрации В₂O₃ в системе, тем больше значение ТКЛР. Увеличение ТКЛР стекол с увеличением концентрации В₂O₃ свидетельствует об ослаблении химичес-

ких связей в структуре. Это хорошо согласуется с данными изменения плотности. Совокупность этих данных говорит о том, что имеет место некоторое ослабление и деструктурирование полимерной цепи стекол. Об этом свидетельствует и значительное снижение значений температур начала деформации стекол.

Исследование магнитной проницаемости стекол данной системы показало, что они имеют низкие значения (магнитная проницаемость меняется в пределах 50-80 единиц).

Из многочисленных литературных источников известно, что слабое проявление магнетизма можно усиливать, если стекло закристаллизовать. При этом находящиеся в составе стекол магнитные компоненты могут выпадать в виде ферритов. Для определения температур кристаллизации стекол были проведены дериватографические исследования двух составов стекол литиевой и литийферритной систем, дериватограммы которых представлены на рис. 7.

Экзоэффекты кристаллизации находятся в пределах 650-680 °С. При сравнении этих температур с температурами начала деформации стекол обеих систем, была установлена температура кристаллизации порядка 680-700 °С для всех стекол. Далее все стекла были измельчены и подвергнуты кристаллизации при этих температурах с выдержкой 1 час.

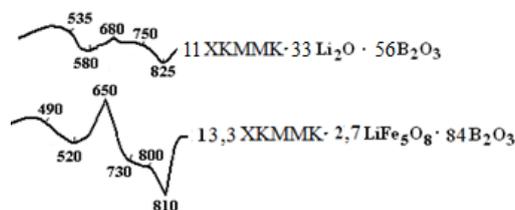


Рис. 7. Дериватограммы двух составов литиевой и литийферритной систем

Изменение относительной магнитной проницаемости стекол соответствующих разрезов показано на рис. 8.

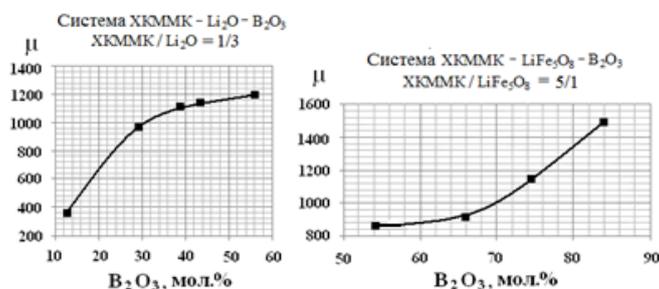


Рис. 8. Изменение относительной магнитной проницаемости стекол соответствующих разрезов исследованных систем после кристаллизации.

Сравнение этих кривых показывает, что, как и следовало ожидать, введение феррита лития приводит к проявлению более сильных магнитных свойств, несмотря на то, что составы стекол этой системы более богаты немагнитным компонентом B_2O_3 . Несколько слабее проявляется магнетизм литиевых стекол, поскольку, как показали рентгенофазовые исследования (рис. 9.), часть лития связывается в алюмосиликат лития Li_3AlSiO_5 .

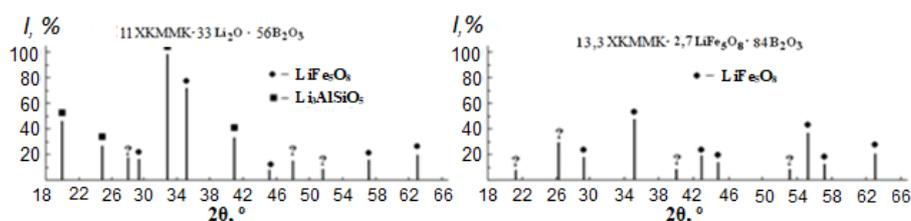


Рис. 9. Штрих-рентгенограммы сильномагнитных закристаллизованных составов исследованных стекол.

Усиление магнитных свойств с уменьшением концентрации магнитной фазы можно связать с тем, что при этом увеличивается легкоплавкая фаза, богатая оксидом бора. Легкоплавкая фаза облегчает формирование более крупных и совершенных кристаллов магнитного компонента.

Рентгенограммы сильномагнитных составов стекол после кристаллизации, которые приведены на рис. 9, показывают, что магнитные свойства в обеих системах проявляются за счет образования литиевого феррошпинеля - $LiFe_5O_8$.

Интересными оказались и данные по электрофизическим свойствам образцов, полученных при кристаллизации соответствующих стекол. Из литиевой системы определили удельное объемное сопротивление при комнатной температуре только для состава 11XKMMK·33Li₂O·56B₂O₃, которое составило $2,8 \cdot 10^{12} \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

На рис. 10 представлено изменение удельного объемного сопротивления закристаллизованных стекол литийферритной системы по разрезу XKMMK/LiFe₅O₈=5/1.

Как видно, с увеличением концентрации B_2O_3 происходит ослабление химических связей между структурными единицами, о чем косвенно свидетельствует также уменьшение температуры начала деформации и увеличение ТКЛР соответствующих стекол, что и приводит к увеличению подвижности носителей заряда и уменьшению удельного объемного сопротивления.

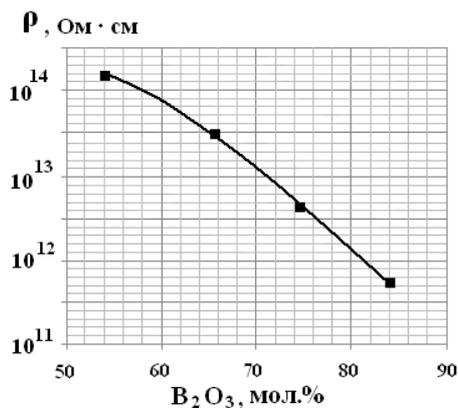


Рис. 10. Изменение удельного объемного электросопротивления закристаллизованных стекол литийферритной системы по разрезу ХКММК / $LiFe_5O_8=5/1$.

Если сравнивать электропроводности образцов исследованных систем, то при одинаковой концентрации B_2O_3 закристаллизованного литиевого стекла с соответствующим составом литийферритной системы, то первый имеет почти на два порядка более высокую проводимость, что можно связать с присутствием относительно большего количества ионов лития.

На температурной зависимости удельного объемного сопротивления закристаллизованных образцов литийферритной системы, на всех образцах наблюдаются ярко выраженные низко- и высокотемпературные позисторные эффекты. Для примера на рис. 11. показана кривая температурной зависимости удельного объемного сопротивления для кристаллизованного состава $13,3ХКММК \cdot 2,7LiFe_5O_8 \cdot 84B_2O_3$ при напряжении $0,5 В$.

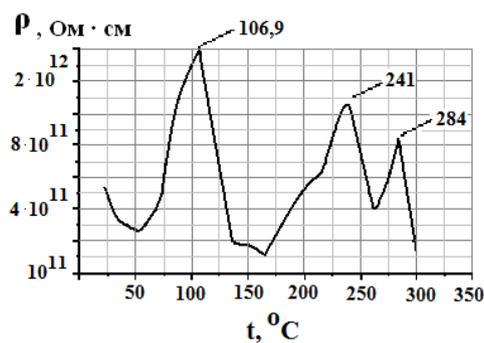


Рис. 11. Температурная зависимость удельного объемного сопротивления для закристаллизованного состава $13,3ХКММК \cdot 2,7LiFe_5O_8 \cdot 84B_2O_3$.

На кривых зависимости $\rho(t)$ остальных составов имеются по два максимума, которые по мере уменьшения содержания B_2O_3 смещаются в низкотемпературную область, и минимальная температура проявления при этом составляет $55\text{ }^\circ\text{C}$.

У всех закристаллизованных образцов обеих систем диэлектрическая проницаемость при температуре $25\text{ }^\circ\text{C}$ и частоте 10^2 Гц изменяется в пределах 4-11 единиц. Тангенс угла диэлектрических потерь при тех же условиях остается на очень низком уровне, в пределах $(1-5) \cdot 10^{-4}$ единиц.

Заключение.

Проведены следующие работы:

- исследовано стеклообразование в системах ХКММК - $Li_2O - B_2O_3$ и ХКММК - $LiFe_5O_8 - B_2O_3$ и установлены их границы при температуре $1350\text{ }^\circ\text{C}$;

- определены оптимальные разрезы этих систем с наиболее интересными составами стекол;

- исследованы и установлены закономерности изменения плотности, мольного объема, ТКЛР, температур начала деформации стекол этих разрезов;

- при исследовании магнитной проницаемости установлено, что стекла очень слабомагнитны. Магнитная проницаемость сильно увеличивается, достигая значений практического применения, при их кристаллизации;

- одновременно с магнитными свойствами закристаллизованные составы литийферритной системы имеют ярко выраженные пьезоторные эффекты при разных температурах, что позволит в будущем использовать их в датчиках температуры различного назначения;

- стекла исследованных систем позволят получить пленочные структуры на различных подложках, а самим пленкам придать определенные магнитные и электрические свойства после их кристаллизации;

- проведенная работа показывает, что хвосты Каджаранского медно-молибденового комбината могут быть успешно использованы для получения материалов электроники.

ՔԱՋԱՐԱՆԻ ՊՂՆՁԱՄՈՒԻԲԻԵՆԱՑԻՆ ԿՈՄԲԻՆԱՏԻ ՊՈՉԵՐԻ (ՔՊՄԿՊ)

**ՕԳՏԱԳՈՐԾՈՒՄԸ ՄԱԳՆԻՍԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐՈՎ
ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶՄԱՆ ՀԱՄԱՐ**

Մ.Ա. ՊՈՂՈՍԹԱՆ, Մ.Ս. ՍԱՐԳՍԹԱՆ

Ուսումնասիրվել են ՔՊՄԿՊ - $Li_2O - B_2O_3$ և ՔՊՄԿՊ - $LiFe_5O_8 - B_2O_3$ համակարգերում ապակեգոյացման տիրույթները: Պարզվել են առավել հետաքրքիր բաղադրությունները, և ուսումնասիրվել են նրանց խտությունը, դժային ընդարձակման ջերմաստիճանային գործակիցը (ԳԼՋԳ): Պարզվել է, որ ապակիներն ունեն թույլ մագնիսական հատկություններ: Ապակիների բյուրեղացումից հետո մագնիսական թափանցելիությունը զգալիորեն աճել է՝ հասնելով գործնական կիրառելիության համար անհրաժեշտ մեծությունների: Դա տեղի է ունենում նմուշներում առկա մագնիսական լիթիումի ֆերոչպինելի բյուրեղացման շնորհիվ: Լիթիումի ֆերոչպինելի պարունակությամբ համակարգի բյուրեղացված ապակիների տեսակարար էլեկտրադիմագրության ուսումնասիրումը կախված ջերմաստիճանից ցույց է տվել, որ առկա է վառ արտահայտված պոզիտորային էֆեկտ տարբեր ջերմաստիճաններում, որը թույլ կտա դրանք օգտագործել տարբեր տվիչներում: Կատարված աշխատանքը ցույց է տալիս, որ Քաջարանի պղնձամոլիբդենային կոմբինատի պոչերը կարող են օգտագործվել էլեկտրոնիկայի բնագավառում:

**USE OF TAILINGS OF THE KAJARAN COPPER-MOLYBDENUM COMBINE
(TKCMC) FOR THE SYNTHESIS OF GLASSES WITH MAGNETIC
PROPERTIES**

M.A. POGOSYAN, M.S. SARGSYAN

Institute of General and Inorganic Chemistry. M.G. Manvelyan NAS RA
Yerevan, 0051, st. Argutyan, 2 lane, 10.
E-mail: pogosyanmanuk01@gmail.com

The area of glass formation in the systems TKCMC - $Li_2O - B_2O_3$ and TKCMC - $LiFe_5O_8 - B_2O_3$ has been studied. The most interesting compositions have been determined and the density and temperature coefficient of linear expansion (TCLE) of glasses have been investigated. It was found that the glasses exhibit weak magnetic properties. The study of the magnetic properties of crystallized glass samples showed that crystallization greatly enhances the magnetic properties, reaching values of practical application due to the precipitation of lithium ferrosphenel in the samples. Research on the specific volume electrical resistivity of crystallized lithium ferrite system samples showed that they exhibit pronounced positive temperature coefficient effects at different temperatures, which will allow their use in various types of sensors. The work done shows that the tailings of the Kajaran copper-molybdenum production can be successfully used to produce electronic materials.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Мардоян А.* - «Анализ международного опыта по предотвращению отрицательных последствий горнодобывающей промышленности РА», *ԲԱՆԲԵՐ «ԵՎՐԱՍԻԱ» միջազգային համալսարանի № 2, 2016, էջ 53-67.*
- [2] *Վ. Բրիպեղիա, հոդված՝ «Պոլիմերների Սյուսիբիլի մարդու»*
- [3] *Николаев Е.В., Лысенко Е.Н.* – Исследование микроструктуры и электромагнитных свойств литиевого феррита, полученного на основе ультрадисперсного оксида железа // *Материалы XX Международной научно-практической конференции «Современные техника и технологии», Секция 6: Материаловедение, 2014, с. 73-74.*
- [4] *Зангян А.А., Погосян М.А.* – Исследование магнитного момента и намагниченности железосодержащих боратных стекол // *Вестник НПУА, «Химические и природоохранные технологии», 2018, №2, с. 57-67.*
- [5] *Аппен А.А.* - «Химия стекла» // Изд-во «Химия», 1974, стр. 352.
- [6] *Strickler D. W. and Roy R.* - “Studies in the System $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ ”// *J. Am. Ceram. Soc.*, 1961, 44, [5], p. 225-230 .