

ՀՀ ԳԱԱ Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆԻ ԱՆՎԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՖԻԶԻԿԱՅԻ ԻՆՍՏԻՏՈՒՏ

ԶԱՆԳԻՆՅԱՆ ԱՇՈՏ ԱՐԹՈՒՐԻ

$\text{LiPO}_3\text{-NaF-R}_2\text{O}_3$ (R-Al, B, Fe) ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ
ԴԻԷԼԵԿՏՐԻԿ ԱՊԱԿԵԿԵՐՊ ԾԱԾԿՈՒՅԹԼԵՐԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԱՅԻՆ
ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ և ՖԻԶԻԿԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Բ.00.01 – «Անօրգանական քիմիա» մասնագիտությամբ քիմիական գիտությունների
թեկնածուի զիտական աստիճանի հայցման ատենախոսության

Ս Ե Ղ Մ Ա Գ Ի Ր

ԵՐԵՎԱՆ – 2022

ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ ИМЕНИ А.Б. НАЛБАНДЯНА НАН РА

ЗАНГИНЯН АШОТ АРТУРОВИЧ

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ $\text{LiPO}_3\text{-NaF-}$
 R_2O_3 (R-Al, B, Fe) СИСТЕМ

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.01 - «Неорганическая химия»

ЕРЕВАН – 2022

Ատենախոսության թեման հաստատվել է ՀՀ ԳԱԱ Մ.Գ. Մանվելյանի անվան
Ընդհանուր և անօրգանական քիմիայի ինստիտուտում

Գիտական ղեկավար՝ տ. գ. թ. Մանուկ Արարատի Պողոսյան

Պաշտոնական ընդդիմախոսներ՝
տ. գ. դ. , պրոֆեսոր Նիկոլայ Բարկենի Կնյազյան
ք. գ. թ. Ելենա Վիկտորի Կումկումաջյան

Առաջատար կազմակերպություն՝ Երևանի պետական համալսարան

Պաշտպանությունը կայանալու է 2022 թ. Սեպտեմբերի 23-ին, ժամը 14³⁰-ին,
ՀՀ ԳԱԱ Ա. Բ. Նալբանդյանի անվ. Քիմիական ֆիզիկայի ինստիտուտում գործող ՀՀ
ԲՈԿ-ի 017 «Քիմիա» Մասնագիտական խորհրդի նիստում (0014, Երևան, Պ. Սևակի
փ. , 5/2):

Ատենախոսությանը կարելի է ծանոթանալ ԳԱԱ Ա. Բ. Նալբանդյանի անվան
Քիմիական ֆիզիկայի ինստիտուտի գրադարանում:

Սեղմագիրն առաքված է 2022 թ. օգոստոսի 10-ին:

017 Մասնագիտական խորհրդի
գիտական քարտուղար,
ֆիզ.-մաթ. գիտ. թեկնածու



Հ. Պ. Սարգսյան

Тема диссертации утверждена в Институте общей и неорганической химии
им. М.Г. Манвеляна НАН РА

Научный руководитель: к.т.н. Манук Араратович Погосян

Официальные оппоненты: д.т.н, профессор Николай Бабкенович Князян
к.х.н, Елена Викторовна Кумкумаджян

Ведущая организация: Ереванский государственный университет

Защита диссертации состоится 23 сентября 2022 г. в 14³⁰ ч. на заседании
Специализированного совета 017 ВАК РА «Химия», действующего при Институте
химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН РА (0014, Ереван, ул. П. Севака, 5/2).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химической физики НАН
РА.

Автореферат разослан 10 августа 2022 г.

Ученый секретарь специализированного совета 017,
кандидат физ.-мат. наук



Г.П. Саркисян

ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы: с развитием науки и техники развиваются и приборы, что приводит к росту потребности в создании новых материалов, в том числе и стеклообразных с уникальными свойствами. Диэлектрические покрытия и эмалирование занимает особую нишу в сфере приборостроения.

При создании металл-диэлектрического (стекло, ситалл, керамика) спая, надо учитывать тот факт, что металлы обладают несравненно большими значениями ТКЛР (температурный коэффициент линейного расширения). В случае большой разницы значений ТКЛР спаиваемых материалов, полученная конструкция может разрушиться при непостоянных температурных условиях. В миниатюрных нагревательных элементах, где используются диэлектрические подложки из керамики, в процессе работы микросхем электрическая энергия накапливается в емкостных и индуктивных элементах и в случае плохого теплоотвода это приведет к термическому разрушению схемы. С точки зрения теплоотвода, металлические подложки незаменимы, ввиду высокого значения теплопроводности. Основная проблема состоит в том, что довольно затруднительно подобрать диэлектрический состав с такими же большими значениями ТКЛР, как например, у алюминия ($\alpha=222 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). Исходя из сказанного, щелочные фторфосфатные стекла могут быть хорошей основой для создания, согласованного по ТКЛР диэлектрического покрытия на подложках из алюминия и его сплавов. Это одна из основных задач, которой посвящена данная работа.

Вторая задача, решению которой посвящена наша работа, это создание вакуум-плотного, термостойкого герметика для герметизации корпуса из нержавеющей стали и чувствительной сапфировой мембраны специальных датчиков давления, используемых в различных областях техники. Эта задача решена с использованием термостойкого герметика на основе алюмофосфатной связки и наполнителя, в состав которого входит разработанное нами щелочное фторфосфатное стекло.

Тот же состав термостойкого герметика использован для решения третьей, очень важной проблемы, проблемы защиты полупроводникового алмазного датчика температуры от внешних агрессивных воздействий, в том числе воздействий радиоактивного излучения.

Щелочные фторфосфатные, борфосфатные стекла, которые нами были получены, обладали свойствами, которые удовлетворяют решению поставленных задач.

Цель и задачи работы: Целью данной работы является исследование стеклообразования, физико-химических свойств и строение стекол систем LiPO_3 -

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NaF}$, $\text{LiPO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-NaF}$, $\text{LiPO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NaF}$, которые могут использоваться для создания диэлектрического покрытия на подложках из алюминия и его сплавов, для создания вакуум-плотных спаев и защитных покрытий на специальных датчиках давления и температуры, работающих в условиях высоких температур и радиации. Железосодержащие стекла могут быть перспективной основой для новых магнитных материалов, которые возможно будут использоваться в магнетронике.

Для достижения поставленных целей в работе проведены следующие исследования.

- Определены области стеклообразования в системах $\text{LiPO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-NaF}$, $\text{LiPO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-NaF}$ и $\text{LiPO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NaF}$.
- Изучены физико-химические и магнитные свойства стекол указанных систем (плотность, молярный объем, ТКЛР, температура начала деформации и т.д.).
- На основании изменений физико-химических характеристик стекол в зависимости от состава, а также с использованием данных рентгенофазового (РФА), дифференциально - термического (ДТА), ИК-спектроскопического анализом сделаны предположения о наиболее вероятных структурных изменениях в исследованных стеклах.
- Изучены особенности ликвационного характера некоторых стекол с помощью формы дилатометрических, дериватографических кривых и электронно-микроскопических снимков.
- Решены проблемы увеличения химической устойчивости практических составов стекол с помощью введения малых концентраций соответствующих компонентов без ущерба основных свойств.
- Разработаны и даны конкретные рекомендации по технологическим параметрам применения практических составов стекол и композиций, предлагаемых в качестве диэлектрического покрытия на алюминий и его сплавы, как вакуумплотной высокотемпературный герметик и защитное покрытие на специальные датчики давления и температуры, работающие в экстремальных условиях.

Научная новизна работы:

- Впервые определена область стеклообразования стекол систем $\text{LiPO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-NaF}$, $\text{LiPO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-NaF}$, $\text{LiPO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NaF}$.
- Изменения плотности, мольного объема, ТКЛР и температуры начала деформации от состава объяснены как следствие определенных преобразований в структуре стекла.
- Установлены общие закономерности изменения свойств стекол с уменьшением содержания стеклообразующего компонента.

- Показано, что для исследованных нами некоторых составов стекол, форма изменения кривых термического расширения и ДТА в области температур стеклования может свидетельствовать о ликвационном характере их структуры. Это подтверждено также соответствующими электронно-микроскопическими снимками.
- Показано, что, как и в стеклах силикатных, боратных, боросиликатных и других систем, при введении Fe_2O_3 в определенных соотношениях компонентов, могут возникнуть обменные взаимодействия, приводящие к появлению ферромагнетизма, что может быть интересным для создания структур с определенными магнитными свойствами.
- Показано, что с использованием маленьких концентраций определенных добавок, можно повысить химическую устойчивость к воде легко растворимых составов стекол до второго гидrolитического класса, без ущерба основных технологических свойств.

Практическая ценность работы

- На основе изученных систем выявлены наиболее интересные составы с высоким значением ТКЛР, которые стали основой для получения химически устойчивых, технологичных диэлектрических покрытий на подложке из алюминия и его сплавов.
- Разработаны технологические параметры процесса нанесения и обжига диэлектрического покрытия на подложке из алюминия и сплавов на его основе. Удельное объемное электрическое сопротивление покрытия составляет порядка $4,5 \cdot 10^9$ Ом·см.
- Разработан вакуумплотный, высокотемпературный герметик на основе алюмофосфатной связки, с использованием наполнителей, где одним из компонентов является полученное нами щелочнофторфосфатное стекло. Разработанный герметик используется для плотного соединения корпуса из нержавеющей стали с сапфировой мембраной специального датчика давления.
- Данный герметик использован также для защиты алмазного датчика температуры, работающего в экстремальных радиоактивных условиях. Разработаны технологические параметры нанесения покрытия на датчики температуры и технологии герметического соединения корпуса из нержавеющей стали с сапфировой мембраной датчика давления.
- Выявлено свойство большинства составов стекол, не содержащих оксид железа, флюоресцировать при облучении короткими ультрафиолетовыми лучами, что тоже могут быть интересными для использования ряда областей науки и техники.

Апробация полученных результатов

Основные положения диссертационной работы докладывались на конференциях:

- Исследование стеклообразования и некоторых физико-химических свойств стекол системы $\text{LiPO}_3\text{-NaF}$. // V Международная конференция <<Химия и химическая технология>>, сборник материалов, 2017. 77-80.
- Исследование ликвационных процессов стёкол системы $\text{LiPO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ методами дилатометрии, дериватографии и электронной микроскопии. // VI Международная конференция <<Химия и химическая технология>>, сборник материалов, 2019. 49-51.
- Стеклообразование, магнитные и некоторые физико-химические свойства стекол в системе $\text{NaF-Fe}_2\text{O}_3\text{-LiPO}_3$. // VI Международная конференция <<Химия и химическая технология>>, сборник материалов, 2019. 51-55.
- Стеклообразование и некоторые физико-химические свойства стекол системы $\text{LiPO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$. // IX Международная конференция «Стеклопрогресс-XXI», сборник материалов. Саратов, 2018. 170-173.

Публикации

По результатам выполненного исследования было опубликовано 12 научных работ (6 статей в журналах, 4 статьи опубликованных в сборниках статьёй научных конференций, 2 патента)

Структура и объём работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, списка использованной литературы из 204 наименований. Работа изложена на 133 страницах и содержит 62 рисунка.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

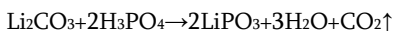
Введение

Во введении обоснованы актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследований, научная новизна и практическая ценность работы.

Первая Глава (литературный обзор) состоит из пяти частей, где описывается строение щелочных фосфатных стекол, описание структурных группировок, структура и свойства щелочных фторфосфатных стекол. Описаны свойства стекол таких систем, как $\text{NaPO}_3 - \text{NaF}$, $\text{Al(PO}_3)_3 - \text{MeF}_x$, где Me – Li, Na, K, Ba. Обсуждается летучесть фторфосфатных расплавов, что затрудняет получение стекла с воспроизводимыми физико-химическими свойствами. В литературе описаны потери фосфора при нагревании метафосфатов кальция, магния, натрия, калия и алюминия. Обсуждается

также вопрос кристаллически не упорядоченных материалов, которые обладают спонтанным магнитным моментом. Описывается обменное взаимодействие в аморфных структурах, например, в щелочно-боратных стеклах, содержащих Fe₂O₃. Обсуждается вопрос о практическом применении щелочных фторфосфатных и магнитных стёкол.

Во второй главе описывается методика определения области стеклообразования систем, синтеза образцов стекол и исследования их физико-химических свойств. Основой сваренных и исследованных нами стекол является метафосфат лития, который был синтезирован нами. В качестве исходных компонентов брали термическую ортофосфорную кислоту марки «А» по ГОСТ 10678-76 и карбонат лития квалификации “ХЧ”. В результате взаимодействия эквимолекулярных количеств ортофосфорной кислоты с углекислым литием происходит взаимодействие согласно следующей реакции:



Определение области стеклообразования в изученных системах проводилось визуально, путем резкой закалки расплава стекла в количестве 15-20 г на холодной металлической плите. Варку составов для определения областей стеклообразования проводили в печи сопротивления «WizeTherm»

Синтез образцов стекол для изучения физико-химических свойств, в количестве 30-50 г производился в тех же условиях, при которых были определены области стеклообразования. Расплавы стекол отливались в соответствующие стальные формы и отжигались в муфельной печи при температурах 300-350 °С в зависимости от состава стекла.

Плотность стекол определяли методом гидростатического взвешивания монолитных образцов в керосине.

ТКЛР измерялся на вертикальном кварцевом dilatометре ДКВ5-А по стандартной методике.

Дериватографические исследования (ДТА) проводились на дериватографе марки Q-1500.

Рентгенофазовый анализ закристаллизованных согласно полученным данным по ДТА образцов стекол были проведены с использованием дифрактометра URD63 при комнатной температуре.

ИК спектры пропускания стекол снимали на спектрофотометре UR-20.

Электронно-микроскопические снимки были сделаны в институте физических исследований г. Аштарак с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) VEGATS 5130MM (Tescan).

Химическая устойчивость измерялась методом определения потерь веса после кипячения монолитных образцов стекол

Магнитная проницаемость измерялась методом Фарадея (магнитные весы Фарадея),

В третьей главе представлены результаты исследований стекол систем $\text{LiPO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-NaF}$, $\text{LiPO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-NaF}$ и $\text{LiPO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NaF}$.

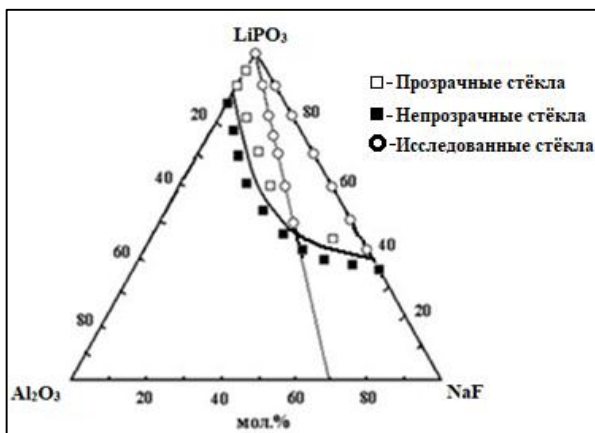


Рис. 1. Область стеклообразования в системе $\text{LiPO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-NaF}$.

Первая часть посвящена системе $\text{LiPO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-NaF}$. В ней исследованы две двухкомпонентные системы $\text{LiPO}_3\text{-NaF}$ и $\text{LiPO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и трёхкомпонентная система $\text{LiPO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-NaF}$ с разрезом при молекулярном соотношении $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NaF} = 0,3/0,7$.

На рис. 1. представлена область стеклообразования в системе $\text{LiPO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-NaF}$. Как видно из рисунка стеклообразование в указанной системе ограничивается следующими содержаниями компонентов в мол. %: $\text{NaF} - 0 - 60$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 0 - 10$, $\text{LiPO}_3 - 100 - 40$. Исследования показали, что область стеклообразования в системе $\text{LiPO}_3\text{-NaF}$ заканчивается при содержании NaF 60 мол. %.

На рис. 2 представлены изменение ТКЛР и дилатометрических температур начала деформации стекол системы $\text{LiPO}_3\text{-NaF}$ в зависимости от состава. Как видно, по мере увеличения концентрации NaF , ТКЛР стекол практически линейно увеличивается до конца области стеклообразования.

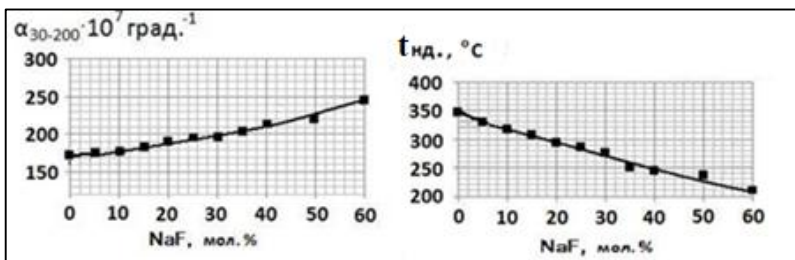


Рис. 2 Изменение ТКЛР и dilatометрических температур начала деформации стекол системы $\text{LiPO}_3\text{-NaF}$ в зависимости от состава.

Характер изменения ТКЛР и $t_{нд.}$ легко объясняется исходя из имеющихся в литературе установленных представлений 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 ТКЛР и $t_{нд.}$ Наличие этих структурных изменений подтверждается и другими исследованиями, в числе которых рентгенофазовый анализ и ИК спектроскопия.

В системе $\text{LiPO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ область стеклообразования ограничивается составом $\text{LiPO}_3 = 90$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 10$ мол. %. Характер изменения ТКЛР стекол в данной системе почти линейно уменьшаются с введением Al_2O_3 .

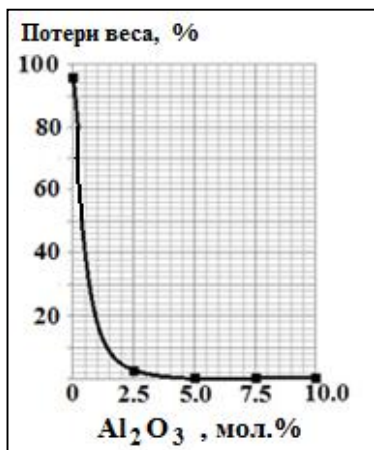


Рис.3. Химическая устойчивость стекол системы $\text{LiPO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

Данное явление, возможно, объясняется тем, что Al_2O_3 укрепляет структуру, сшивая между собой длинные фосфатные цепочки. Структурные элементы становятся пространственно-увязанными, вследствие чего их подвижность, а, следовательно, и ТКЛР уменьшаются. Характер изменения плотности и мольного объема согласуется с характером изменения ТКЛР и $t_{нд.}$. По мере увеличения концентрации Al_2O_3 , структура уплотняется, а, следовательно, уменьшается мольный объем.

Как видно из графика химической устойчивости (рис. 3), стекла становятся наиболее устойчивыми после значения $Al_2O_3 = 5$ мол. %. Это подтверждает наличие процесса уплотнения и упрочнения структуры. Значения химической устойчивости доходят до 0.3-0.4 % потерь в весе после 10 минутной выдержки образцов в кипящей воде.

В трехкомпонентной системе $LiPO_3-Al_2O_3-NaF$ наиболее широкую область стеклообразования совпадает с разрезом при молекулярном соотношении $Al_2O_3/NaF = 0,3/0,7$ (см. рис. 1).

Изменения ТКЛР, а также плотности и мольного объема (рис. 4) стекол данной системы показывают, что совместное введение $Al_2O_3 + NaF$ в пределах области стеклообразования имеет тенденцию упрочнения структуры стекол.

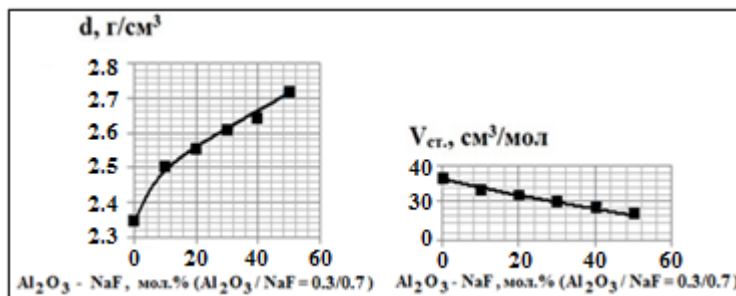


Рис. 4. Изменение плотности и мольного объема стекол системы $NaF-Al_2O_3-LiPO_3$ по разрезу с постоянным молекулярным соотношением $Al_2O_3/NaF = 0,3/0,7$.

Исходя из данных ДТА, стекла были подвержены рентгенофазовому анализу (рис. 5,6).

Как видно из РФА (рис 5), основной фазой, которая выпадает при кристаллизации в указанных условиях, является метафосфат лития. Наряду с этим в продуктах кристаллизации появляются не интенсивные максимумы фтористого натрия и следы фосфата алюминия. Наличие в продуктах кристаллизации в основном метафосфата лития свидетельствует о том, что, введение (Al_2O_3+NaF) до 30 мол. % приводит только к некоторому изменению структуры стекол, однако структурные мотивы метафосфата лития остаются определяющими.

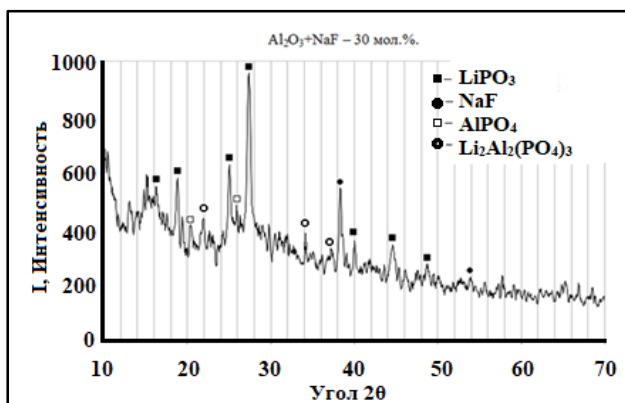


Рис. 5. Рентгенограмма образца стекла с содержанием Al_2O_3+NaF – 30 мол. % при молекулярном соотношении

Как видно из РФА образца с содержанием (Al_2O_3+NaF) 50 мол. % (рис. 6), рефлексы, отвечающие за присутствие в продуктах кристаллизации метафосфата лития значительно ослаблены, а главный пик соединения $LiPO_3$ при угле отражения $2\theta = 27,469^\circ$, слабо выражен. Это свидетельствует о переходе структуры стекол от метафосфатных структурных мотивов на другие, которые приводят к появлению в продуктах кристаллизации новых фаз.

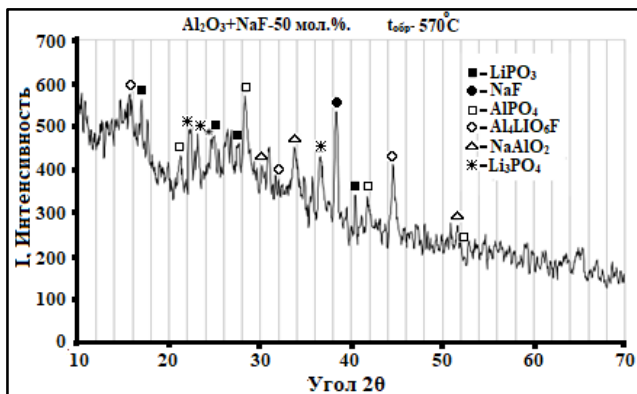


Рис. 6. Рентгенограммы образца с содержанием (Al_2O_3+NaF) 50 мол. %.



Рис. 7. Система стеклообразования $\text{LiPO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-NaF}$

Наряду со щелочными алюмофосфатными стеклами, нами также были изучены трехкомпонентные стекла системы $\text{LiPO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-NaF}$ и двухкомпонентные стекла $\text{LiPO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ и $\text{B}_2\text{O}_3\text{-NaF}$ (рис. 7).

Как видно, в данной системе имеется довольно обширная область стеклообразования, что делает ее перспективной для разработки основ практических составов различного назначения.

На рис. 8 показаны зависимости величины ТКЛР и дилатометрических температур начала деформации от содержания оксида бора в системе $\text{LiPO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$.

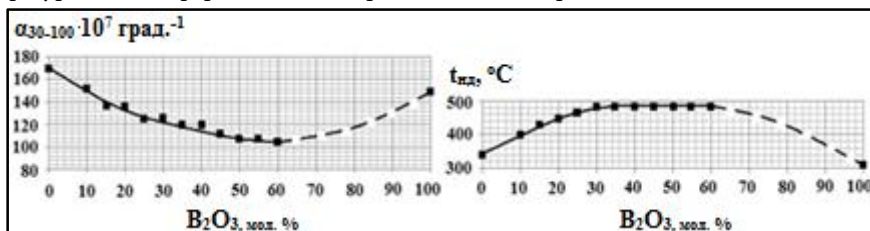


Рис. 8. Изменение ТКЛР и дилатометрических температур начала деформации стекол системы $\text{LiPO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ в зависимости от состава.

Характер изменения кривых объясняется заменой в структуре стекла ионов фосфора ионами бора, ввиду чего появляются новые связи P-O-B и B-O-B .

Наблюдаемое увеличение температуры начала деформации объясняется заменой как более слабых связей P-O-P на P-O-B и B-O-B (сила связи P-O 425 кДж/моль, а

В–О 520 кДж/моль) так и реорганизацией структуры более крупных тетраэдрических основ PO_4 более плотными тетраэдрическими BO_4 и треугольными BO_3 группами. Одновременно уменьшается и концентрация концевых группировок типа P–O–Li, которые являются более подвижными. Эти структурные изменения получили подтверждение с помощью ИК спектроскопии. Изменение плотности и мольного объема стекол подчиняется той же логике, что и ТКЛР и $t_{нд}$.

Данные ДТА и вид кривых термического расширения стекол указывают на фазовое разделение (ликвация) в структуре стекла. Это вполне ожидаемо, поскольку система образована из двух стеклообразователей.

Для подтверждения факта неоднородного строения исследованных стекол на основе характеров дериватографических и дилатометрических кривых нами были проведены электронно-микроскопические исследования микроструктуры трех составов стекол, которые представлены на рис. 9. Как видно из рисунка, первый образец с содержанием B_2O_3 – 20 мол. % имеет более однородное строение. Размеры неоднородностей не превышают 1-2 микрометра. На втором рисунке неоднородность строения выражена ярче.

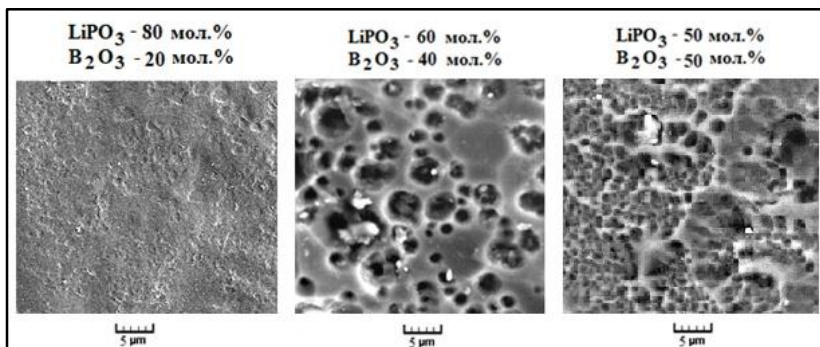


Рис. 9. Электронно-микроскопические снимки трех составов стекол системы $LiPO_3 - B_2O_3$.

Каплевидная фаза со средними размерами от 2 до 5 мкм это, по всей вероятности, боратная составляющая стеклофазы, которая приблизительно занимает около 40% снимка, что хорошо совпадает с концентрацией B_2O_3 . На третьем снимке, где соотношение $LiPO_3/B_2O_3 = 50/50$ как будто каплевидная фаза расплющивается и происходит взаимопроникновение фосфатной и боратной составляющей стекла.

Известно, что введение оксида модификатора в стеклообразный B_2O_3 приводит прежде всего к увеличению координационного числа атомов бора с трех до четырех,

т.е. к превращению треугольников VO_3 в тетраэдры VO_4 , а не к образованию немостиковых атомов кислорода. В каркасе стекла происходит частичная замена структурного элемента $[\text{VO}_{3/2}]$ на комплексы $[\text{VO}_{4/2}]\text{-Li}^+$. Далее образование $[\text{VO}_{4/2}]\text{-Li}$ начинает убывать, т.е. происходит процесс превращения тетраэдров VO_4 в треугольники VO_3 . Это связано с уменьшением количества Li_2O , что приводит к уменьшению количества тетраэдров $[\text{VO}_{4/2}]$ и как следствие к появлению трудносовместимых групп VO_3 и PO_4 .

Железосодержащие стёкла интересны своими магнитными и магнитооптическими свойствами. На рис. 10 представлена область стеклообразования в системе $\text{NaF-Fe}_2\text{O}_3\text{-LiPO}_3$.

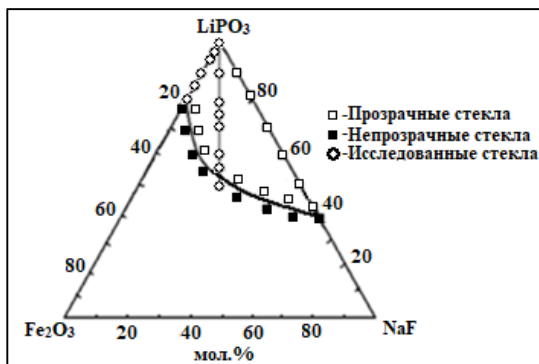


Рис. 10. Область стеклообразования в системе $\text{NaF-Fe}_2\text{O}_3\text{-LiPO}_3$

На рис. 11 представлены изменения магнитной проницаемости стекол системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-LiPO}_3$ и $\text{NaF-Fe}_2\text{O}_3\text{-LiPO}_3$ по разрезу $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NaF} = 1/1$ от состава, определенные по методу магнитных весов Фарадея.

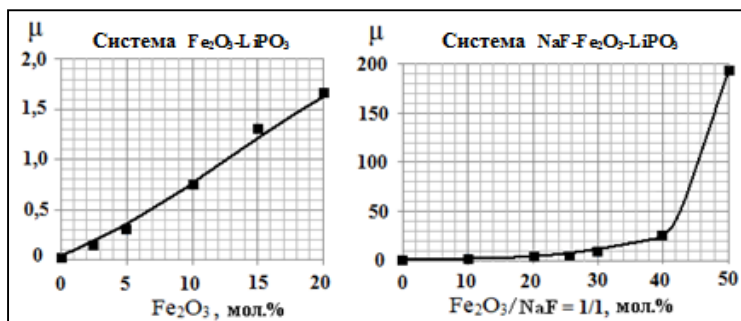
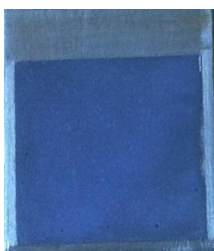


Рис. 11. Магнитная проницаемость стекол системы $\text{NaF-Fe}_2\text{O}_3\text{-LiPO}_3$

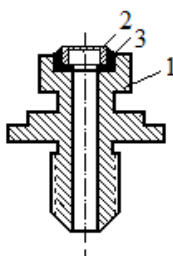
В качестве эталонного образца служил феррит 2000 НМ. Как видно из рисунка, в обеих системах с введением Fe_2O_3 стекла проявляют слабые магнитные свойства. Это свидетельствует о том, что в структуре ближнего порядка стекол имеются слабые обменные взаимодействия. Максимальной магнитной проницаемостью порядка 25 единиц, обладает стекло системы $\text{NaF-Fe}_2\text{O}_3\text{-LiPO}_3$ по разрезу $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NaF} = 1/1 = 40$ мол. %. Магнитная проницаемость следующего состава этого разреза, расплав которого при закалке кристаллизуется резко увеличивается, достигая до значения 196 единиц. Рентгенофазовый анализ выявил, что причина магнетизма в стёклах - кристаллы литиевого феррошпинеля - LiFe_2O_4 и магнетита - Fe_3O_4 .

ТКЛР данных стекол лежит в интервале от 160 до $175 \cdot 10^{-7}$ град.⁻¹

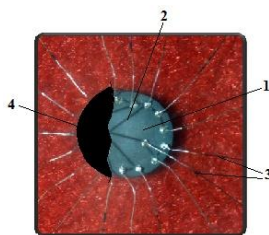
В четвертой главе представлена разработка состава стекла и высокотемпературного вакуумплотного герметика на основе алюмофосфатной связующей, с использованием в качестве одного из компонента наполнителей, щелочное фторфосфатное стекло нашей разработки для решения практических задач (рис 12. а,б,в). Приводятся также разработанные технологические параметры нанесения диэлектрического стеклопокрытия на подложку из алюминия и герметизации тензодатчиков давления и полупроводникового алмазного датчика температуры.



а- Алюминиевая подложка с нанесенным слоем разработанного



б-Схема тензорного датчика давления с сапфировой мембраной.



в-Полупроводниковый алмазный датчик температуры.

ВЫВОДЫ

1. Впервые определена область стеклообразования и изучены физико-химические и магнитные свойства (плотность, молярный объем, ТКЛР, температура начала деформации и т.д.) стекол систем $\text{LiPO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-NaF}$, $\text{LiPO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-NaF}$, $\text{LiPO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NaF}$.
2. На основании изменений физико-химических характеристик стекол в зависимости от состава, сделаны предположения о наиболее вероятных структурных изменениях в исследованных стеклах, в частности о появлении концевых группировок P-O-Na и P-F и деполимеризации структуры.
3. На основании характера изменения дилатометрических и дериватографических кривых некоторых стекол с фосфатноборатной основой, сделано предположение об их ликвационном строении. Что связано с уменьшением количества Li_2O и как следствие к появлению трудносовместимых групп VO_3 и PO_4 .
4. Решены проблемы увеличения химической устойчивости практических составов стекол с помощью введения малых концентраций соответствующих компонентов (ZrO_2 , CaO , MgO , Co_2O_3 , ZnO и CuO) без ущерба основных свойств.
5. Разработаны и даны конкретные рекомендации по технологическим параметрам применения практических составов стекол и композиций.
6. Показано, что, как и в стеклах силикатных, боратных, боросиликатных и других систем, так и в фосфатных стеклах при введении Fe_2O_3 в определенных соотношениях компонентов могут возникнуть обменные взаимодействия, приводящие к появлению ферромагнетизма.
7. Выявлены свойства борфосфатных и фторфосфатных составов стекол флюоресцировать при облучении короткими ультрафиолетовыми лучами.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

Статьи

1. 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: 44-54.
2. Зангинян А.А. Стеклообразование и изменение некоторых свойств стекол системы $\text{LiPO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-NaF}$ от состава. // Химический журнал Армении. 2019; 72(1-2): 43-50.
3. Зангинян А.А. Стеклообразование, магнитные и некоторые физико-химические свойства стекол в системе $\text{NaF-Fe}_2\text{O}_3\text{-LiPO}_3$ // Химический журнал Армении. 2020; 74(4): 343-348.
4. Зангинян А.А., Погосян М.А. Исследование магнитного момента и намагниченности железосодержащих боратных стёкол. // Вестник НПУА «Химические и природоохранные технологии». 2018; 2: 57-67.
5. Зангинян А.А., Погосян М. А. Ликвационные процессы в стеклах системы $\text{LiPO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$. // Химический журнал Армении. 2021; 74(1-2): 35-39.
6. Зангинян А.А. Исследование стеклообразования и некоторых свойств стекол системы $\text{LiPO}_3\text{-NaF}$. // Химический журнал Армении. 2021; 74(1-2). 40-47.

Патенты

7. ՀՀ Արտոնագիր No- 3117 А: Դյուրահալ էմալ պլումինի համար: Ջանգինյան Ա.Ա., Պողոսյան Մ.Ա.: ՀՀ մտավոր սեփականության գործակալություն, 2017:
8. ՀՀ Արտոնագիր No- 3247 А Մարկոսյան Մ.Վ., Ջանգինյան Ա.Ա., Պողոսյան Մ.Ա., Ռոստոմյան Գ.Բ., Ասատրյան Մ.Ա.: Ջերմակայուն հերմետիկ, 2018:

ԶԱՆԳԻՆՅԱՆ ԱՇՈՏ ԱՐԹՈՒՐԻ
ԱՄՓՈՓԱԳԻՐ

$\text{LiPO}_3\text{-NaF-R}_2\text{O}_3$ (R-Al, B, Fe) ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ԴԻԷԼԵԿՏՐԻԿ
ԱՊԱԿԵԿԵՐՊ ԾԱԾԿՈՒՅԹՆԵՐԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԱՅԻՆ
ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ և ՖԻԶԻԿԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ:

Էլեկտրոնիկայի, էլեկտրատեխնիկայի և տեխնիկայի այլ ոլորտների զարգացմամբ, մեծանում է եզակի հատկություններով նոր նյութերի պահանջարկը: Նոր և բարելավված հատկություններով նյութերի ստեղծումը արագացնում է տեխնոլոգիայի և գիտության բոլոր ճյուղերի զարգացման տեմպը: Ապակիները այս իմաստով անփոխարինելի են, քանի որ հնարավոր է լայն սահմաններում փոփոխել քիմիական կազմը և, հետևաբար, ֆիզիկաքիմիական բոլոր հատկությունները: Մետաղ-դիէլեկտիկ (ապակի, սիտալ, կերամիկա) հանգույց ստեղծելիս անհրաժեշտ է հաշվի առնել այն փաստը, որ մետաղներն ունեն անհամեմատելի մեծ գծային ընդարձակման ջերմաստիճանյին գործակցի (ԳԸԶԳ-ի) արժեքներ: Նյութերի ԳԸԶԳ-ի արժեքների մեծ տարբերության դեպքում արդյունքում ստացված կառուցվածքը կարող է շարքից դուրս գալ ջերմաստիճանի անկայուն պայմաններում:

Այս աշխատանքի նպատակն է $\text{LiPO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-NaF}$, $\text{LiPO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-NaF}$, $\text{LiPO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NaF}$ համակարգերի ապակեգոյացման տիրույթների ուսումնասիրումը, ապակիների կառուցվածքի և ֆիզիկաքիմիական հատկությունների ուսումնասիրումը: Այս համակարգերը կարող են օգտագործվել այլումինի և նրա համաձուլվածքների վրա դիէլեկտրիկ ծածկույթ ստեղծելու համար, բարձր ջերմաստիճանային և ճառագայթահարման պայմաններում աշխատող հատուկ ճնշման և ջերմաստիճանի ցուցիչների վրա վակուումանթափանց հանգույցներ և պաշտպանիչ ծածկույթներ ստեղծելու համար: Երկաթ պարունակող ապակիները կարող են հեռանկարային հիմք լինել նոր մագնիսական նյութերի համար, որոնք կարող են օգտագործվել մագնետրոնիկայի մեջ:

Առաջին անգամ որոշվել է $\text{LiPO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-NaF}$, $\text{LiPO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-NaF}$, $\text{LiPO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NaF}$ համակարգերի ապակեգոյացման տիրույթները:

Ուսումնասիրվել են այդ համակարգերի ապակիների ֆիզիկաքիմիական և մագնիսական հատկությունները: Հիմք ընդունելով ռենտգենֆազային, դիֆերենցիալ ջերմային և ԻԿ- սպեկտրոսկոպիայի անալիզների տվյալների վերլուծությունը, ենթադրություններ են արվել ուսումնասիրված ապակիների առավելագույն հավանական կառուցվածքային փոփոխությունների վերաբերյալ և մեկնաբանվել են մի շարք ֆիզիկաքիմիական հատկությունների պատճառները:

LiPO₃-NaF համակարգում ԳԸՋԳ-ի արժեքը աճում է նատրիումի ֆտորիդի պարունակության բարձրացմամբ: Դա մեկնաբանվում է ալկալիական մետաղի ֆտորիդի մուտքով ֆոսֆատային մատրիցա, որը հանգեցնում է վերջնային P-O-Na և P-F խմբերի առաջացմանը, որն իր հերթին բերում է ապակու կառուցվածքի դեպոլիմերիզացիայի և կապերի թուլացման: Իսկ B₂O₃ պարունակող համակարգում, խտության և մոլային ծավալի փոփոխությունը բացատրվում ավելի թույլ P-O-P կապերի փոխարինմամբ P-O-B և B-O-B կապերով (P-O կապի ուժը – 425 կՋ/մոլ, իսկ B-O կապի ուժը – 520 կՋ/մոլ): Պետք է ավելացնել նաև, որ այդ փոփոխության պատճառներից մեկն էլ նաև հանդիսանում է խոշոր տետրաէդրիկ PO₄ խմբերի փոխարինումը ավելի խիտ տետրաէդրիկ BO₄ և եռանկյուն BO₃ խմբերով: Ելնելով բորֆոսֆատային հիմքով որոշ ապակիների ԳԸՋԳ-ի և դիֆերենցիալ ջերմային անալիզի կորերի փոփոխության բնույթից, ենթադրություններ են արվել դրանց լիկվացիոն բնույթի մասին: Այս ենթադրությունները հաստատվել են էլեկտրոնային մանրադիտակի պատկերներով:

Հայտնի է, որ Fe₂O₃-ի առկայությունը հանգեցնում է ֆերոմագնիսականության առաջացմանը սիլիկատային, բորատային, բորոսիլիկատային և այլ համակարգերում: Ցույց է տրված, որ ուսումնասիրած ալկալի ֆտորֆոսֆատային համակարգի ապակիներում նույնպես Fe₂O₃-ի ներկայությունը կարող է բերել ֆերոմագնիսականության երևույթի առաջացմանը: Այս ամենը կարող է հետաքրքիր լինել էլեկտրոնիկայի համար որոշակի մագնիսական հատկություններով համակարգեր ստեղծելու համար: Բյուրեղացված նմուշների ռենտգենֆազային անալիզը ցույց է տվել, որ մեր համակարգում ապակիների մագնիսական հատկությունների պատճառը լիթիումի ֆերոշայինելի՝ LiFeO₈ և մագնետիտի՝ Fe₃O₄ առկայությունն է: Համապատասխան բաղադրիչների փոքր կոնցենտրացիաներ ավելացնելով, առանց հիմնական հատկությունները վնասելու, լուծվել է ապակիների քիմիական կայունության բարձրացման խնդիրը:

Օգտագործման համար մշակվել և տրվել են տեխնոլոգիական պարամետրերի առաջարկներ, որոնք ենթադրում են ապակիների օգտագործումը.

- որպես դիէլեկտրիկ ծածկույթ այլումինի և նրա համաձուլվածքների համար,
- որպես վակուումում և բարձր ջերմաստիճաններում կայուն հերմետիկ և պաշտպանիչ ծածկույթ ճնշման և ջերմաստիճանի հատուկ ցուցիչների համար, որոնք գործում են բացառիկ պայմաններում:

Բացահայտվել է, որ երկաթի օքսիդ չպարունակող ապակիների մեծամասնությունը լուսածորում է (ֆլուորեսցենցիա) կարճ անդրամուշակագուն ճառագայթների ազդեցության ներքո: Այդ հատկությունը կարող է հետաքրքիր լինել գիտության և տեխնիկայի մի շարք ոլորտներում դրանց օգտագործելու համար:

ZANGINYAN ASHOT ARTHUR

SUMMARY

STRUCTURAL FEATURES AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF DIELECTRIC
VITREOUS COATINGS BASED ON $\text{LiPO}_3\text{-NaF-R}_2\text{O}_3$ (R-Al, B, and Fe) SYSTEMS.

With the development of electronics, electrical engineering and other branches of technology, the demand for new materials with unique properties is increasing. The emergence of new materials with improved properties accelerates the rate of development of all branches of technology and science. Glasses in this sense are irreplaceable due to the fact that it is possible to vary widely the chemical composition, and, as a consequence, all the physicochemical properties. Because of the peculiarities of the vitreous state, glasses are one of the most interesting materials. When creating a metal-dielectric (glass, siall, ceramics) junction, one must take into account the fact that metals have incomparably large values of TCLE (Thermal coefficient of linear expansion). In the case of a large difference in the TCLE values of the materials to be soldered, the resulting structure may be destroyed under unstable temperature conditions.

The purpose of this work is to study glass formation, physicochemical properties and structure of glasses of the systems $\text{LiPO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-NaF}$, $\text{LiPO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-NaF}$, $\text{LiPO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NaF}$, which can be used to create a dielectric coating on substrates of aluminum and its alloys, to create vacuum-tight seams and protective coatings on special pressure and temperature sensors operating in high temperatures and radiation. Iron-containing glasses can be interesting for new magnetic materials that may be used in magnetronics.

The region of glass formation of glasses of the systems $\text{LiPO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-NaF}$, $\text{LiPO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-NaF}$, $\text{LiPO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NaF}$ was determined for the first time. Determination of the of glass formation region in the studied systems was carried out visually, by quenching of glass melt in an amount of 15-20 g on a cold metal plate.

The physicochemical and magnetic properties of glasses of the indicated systems (density, molar volume, TCLE, temperature of deformation, etc.) have been studied. Glass melts were cast into corresponding steel molds and annealed in a muffle furnace at temperatures of 300-350 ° C, depending on the glass composition. Based on changes in the physicochemical characteristics of glasses depending on the composition, as well as using the data of X-ray , differential thermal (DTA), and IR spectroscopic analyzes, assumptions were made about the most probable structural changes in the studied glasses. Comparing our results with the results of other authors, we were able to determine the cause of changes in some physicochemical properties. For example, in the two-component system $\text{LiPO}_3\text{-NaF}$, the TCLE of the system increases with an increase in the content of sodium fluoride, and

temperature of deformation decreases. This happens due to the fact that the adding of an alkali metal fluoride into the phosphate matrix leads to the formation of end groups P-O-Na and P-F, with depolymerization and weakening of the glass structure, which is reflected in the nature of the change in TCLE and temperature of deformation. In borate $\text{LiPO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ system, changes in density and molar volume are explained by the replacement of weaker P-O-P bonds by P-O-B and B-O-B (the P-O bond strength is 425 kJ / mol, and the B-O bond is 520 kJ / mol) and reorganization of the structure of the larger tetrahedral bases of the phosphate matrix based on PO_4 tetrahedra with denser BO_4 , tetrahedral and triangular BO_3 groups. Based on the nature of changes in the dilatometric and derivatographic curves of some glasses with a phosphate-borate base, an assumption was made about the phase separation in the structure. These assumptions are confirmed by electron microscopic images obtained using a scanning electron microscope (SEM) VEGATS 5130MM (Tescan).

It is shown that, as in glasses of silicate, borate, borosilicate and other systems, when Fe_2O_3 is added in certain ratios of components, exchange interactions can occur, leading to the appearance of ferromagnetism, which can be interesting for creating structures with certain magnetic properties for electronics. For this system, using X-ray phase analysis of crystallized samples, it was found that the reason for the magnetic properties in these glasses is the structural motifs of lithium ferrosphinel - LiFe_5O_8 and magnetite - Fe_3O_4 present in the short-range order of their structure. The problems of increasing the chemical stability of practical glass compositions by adding small concentrations of the corresponding components without compromising the basic properties are solved. Specific recommendations on the technological parameters of the application of practical compositions of glasses and compositions have been developed:

- dielectric coating on aluminum and its alloys,
- as a vacuum-tight high-temperature sealant and protective coating for special pressure and temperature sensors operating in extreme conditions.

It was revealed that most glasses that do not contain iron oxide tend to fluoresce when exposed to short ultraviolet rays, which can also be interesting for their use in a number of fields of science and technology.

