

PACS numbers: 61.43.Fs, 61.43.Gt, 65.60.+a, 68.37.Lp, 75.50.Kj, 81.05.Kf, 81.05.Rm

## Новые двухфазные железосодержащие натриевоборосиликатные стекла для получения нанопористых материалов с магнитными свойствами

С. В. Столяр, И. Н. Анфимова, И. А. Дроздова, Т. В. Антропова

*Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН,  
наб. Макарова, 2,  
199034 Санкт-Петербург, Россия*

Синтезированы и исследованы методами дилатометрии и электронной микроскопии 3 стекла системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  с добавками  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Стёкла подвергнуты тепловой обработке для получения двухфазных стёкол, из которых могут быть получены нанопористые стёкла с магнитными свойствами.

Синтезовано та досліджено методами дилатометрії й електронної мікроскопії 3 скла системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  з домішками  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Стекла піддано тепловому обробленню для одержання двофазних стекл, з яких можуть бути одержаними нанопористі стекла з магнетними властивостями.

Three glasses of the  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  system with  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  additives are synthesized and investigated by dilatometric and electron-microscopy analyses. Glasses are subjected to heat treatment in order to obtain two-phase glasses that can be used to produce nanoporous glasses with magnetic properties.

**Ключевые слова:** нанопористые стекла, двухфазные стекла,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , дилатометрия, электронная микроскопия.

*(Получено 18 ноября 2010 г.)*

### 1 ВВЕДЕНИЕ

Одной из самых распространенных систем, применяемых для получения нанопористых стекл (НПС), является система  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (НВС) [1].

Структура и свойства НПС зависят от фазовой структуры исходных двухфазных стекл, информацию о которой можно получить, в том числе, и по результатам дилатометрических исследований. Бла-

годаря экспериментам с различными составами НБС стекол было выяснено, что при наличии в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  добавок других оксидов, таких, например, как  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и т.д. реологические свойства (коэффициент линейного термического расширения и температура стеклования) варьируются. Кроме того, изменяются и другие свойства, например, при добавлении в НБС систему оксида железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  стекла приобретают магнитные свойства. В настоящее время такие стекла достаточно широко известны и находят применение в различных областях [1]. Однако сведения о реологических свойствах силикатных стекол с добавкой железа в литературе крайне ограничены, а в случае НБС стекол практически отсутствуют. Данная работа посвящена дилатометрическим исследованиям стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$  с целью направленного выбора оптимальных составов базовых стекол и режимов их тепловой обработки, пригодных для создания НПС с магнитными свойствами.

Систематические данные по исследованию структуры и физико-химических свойств НБС стекол с добавлением оксида железа (III) отсутствуют, а имеющиеся работы носят единичный характер. Патенты [2, 3] посвящены способам изготовления пористых стекол, содержащих кристаллы Fe и обладающих магнитными свойствами. Базовые составы содержат  $\text{Na}_2\text{O}$  и/или  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ . Различные оксиды также добавлены в небольших количествах — в сумме не больше 15 масс. %:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$ .

Магнитооптические кварцовидные стекла отличаются от обычных магнитооптических стекол, получаемых, как правило, на основе малокремнеземных или бескремнеземных стекол с высоким содержанием щелочных оксидов и борного ангидрида, высокой термостойкостью и высокой химической стойкостью, что позволяет использовать их в условиях тропического климата в приборах, работающих на эффекте Фарадея [4]. Также следует упомянуть, что пористые стекла, обладающие магнитными свойствами, используются в биологии в качестве носителей для антител, ферментов и других протеинов. Это связано с тем, что при необходимости отделения этих частиц от носителя можно использовать действие магнитного поля, которое эффективней, чем обычное центрифугирование [2, 3].

В работе исследовались процессы фазового разделения в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$  с помощью дилатометрических методов и просвечивающей электронной микроскопии с целью получения двухфазных стекол, пригодных для синтеза пористых стекол с магнитными свойствами.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе были синтезированы и исследованы 3 стекла

**ТАБЛИЦА 1.** Составы стекол по синтезу и условия их тепловой обработки.

Стекло	Состав по синтезу, масс. %				Условия тепловой обработки	
	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	T, °C	t, ч
1	50	20	5	25	550	122
					650	10
					700	2
2	60	15	5	20	550	122
					650	10
					700	2
3	60	20	5	15	550	122
					650	10
					700	2

системы Na<sub>2</sub>O–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Исходными компонентами для синтеза стекол являлись Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> марки «осч», H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> марки «чда» и SiO<sub>2</sub>- в виде молотого кварцевого стекла (удобно брать в связи с отсутствием пересчета на влажность) и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> марки «чда». Синтез образцов выполняли в платиновых тиглях в силитовой печи при температуре 1500°C в течение 4 ч. Отжиг полученных стекол выполняли в муфельной печи при температуре 600°C в течение получаса. Затем охлаждали до комнатной температуры вместе с печью в течение 6–7 часов. Составы исследованных стекол по синтезу приведены в табл. 1. Далее стекла подвергались различной тепловой обработке для проявления фазового разделения (условия тепловой обработки также приведены в табл. 1).

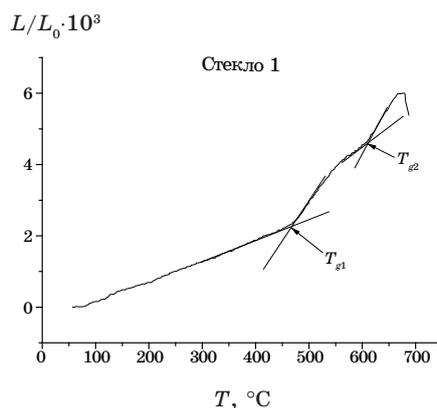
Дилатометрические исследования выполняли на кварцевом дилатометре — вискозиметре [5]. Дилатометрические кривые (температурная зависимость удлинения образца) снимали при нагревании образцов со скоростью 3 град./мин. в температурном интервале от комнатной температуры до 600–700°C. Для каждого из составов стекол и для каждой термообработки было подготовлено и измерено 2–3 образца. Размеры образцов 6–8×3–4×6–8 мм.

С помощью дилатометра были определены температуры стеклования ( $T_g$ ) и температурные коэффициенты линейного расширения (ТКЛР). По дилатометрической кривой (изменение длины образца ( $L$ ) при равномерном изменении температуры ( $T$ ))  $T_g$  определяется по пересечению продолжений прямых, аппроксимирующих близкие к линейным участки выше и ниже интервала стеклования (интервала резкого изменения производной  $dL/dT$ ) [6]. При наличии двух фаз в стекле на дилатометрических кривых могут наблюдаться два значения  $T_g$ . Пример определения двух  $T_g$  приведен на рис. 1 для стекла 1 без термообработки.

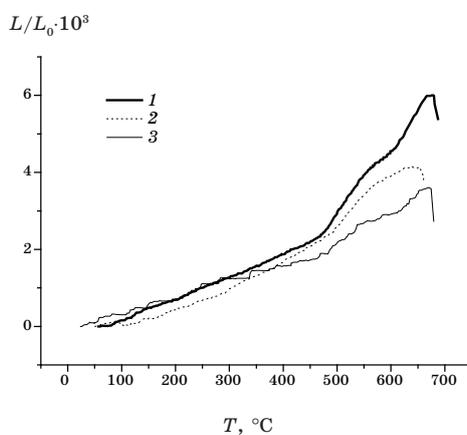
ТКЛР отражает силы связи, действующие между ионами, и теп-

ловое расширение существенно зависит от поведения всех входящих в стекло компонентов.

На основании обширного экспериментального материала показано, что имеет место обратно пропорциональная зависимость между силой поля катиона и ТКЛР. Величина теплового расширения стекол должна повышаться при увеличении концентрации немостиковых кислородов в стекле, при переходе от трехмерной структуры, образованной полиэдрами иона — стеклообразователя, к слоистой и далее к ленточной и цепочечной, при появлении в стеклах структур-



**Рис. 1.** Пример определения двух температур стеклования ( $T_g$ ) для двух интервалов стеклования на дилатометрической кривой на примере стекла 1 без термообработки.



**Рис. 2.** Температурная зависимость  $L/L_0$  для стекол разного состава, без термообработки. 1 — стекло 1; 2 — стекло 2; 3 — стекло 3 (составы стекол см. в табл. 1).

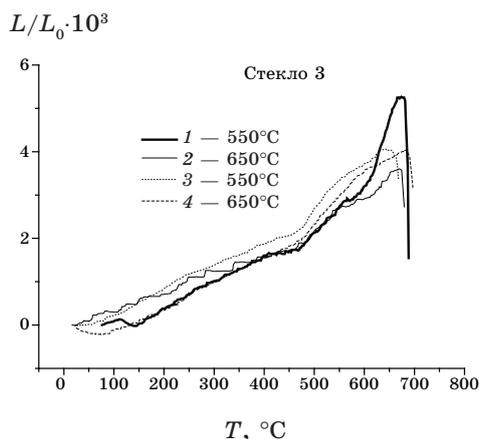


Рис. 3. Зависимость  $L/L_0$  от температуры стекла 3 для разных температур термообработки.

ных образований, связанных между собой лишь слабыми межмолекулярными силами. В отличие от обусловленного колебаниями атомов (ионов), или «мгновенного» теплового расширения, проявляющегося при температурах меньших, чем нижняя граница интервала стеклования, для интервала стеклования и более высоких температур характерно еще и структурное тепловое расширение, обусловленное изменениями объема стекла при структурных перестройках.

Коэффициенты теплового расширения определяли по dilatометрическим кривым — ниже интервала стеклования ( $\alpha_g$ ) и выше интервала стеклования ( $\alpha_e$ ) [6].

На рисунках 2 и 3 приведены примеры полученных температурных зависимостей удлинения образцов исследованных нами стекол для одной тепловой обработки для разных составов (рис. 2) и для одного из составов при разной тепловой обработке (рис. 3) ( $L_0$  на рисунках — начальная длина образца).

По dilatометрическим кривым были определены температуры стеклования и рассчитаны коэффициенты теплового расширения как выше, так и ниже интервала стеклования. Эти данные приведены в табл. 2.

Практически на всех dilatометрических кривых наблюдаются два интервала стеклования (кроме стекол с термообработкой при 700°C и стекла 2 при отсутствии термообработки). Соответственно, были определены две температуры стеклования  $T_{g1}$  и  $T_{g2}$  и рассчитаны по два коэффициента теплового расширения, как ниже ( $\alpha_{g1}$ ,  $\alpha_{g2}$ ), так и выше ( $\alpha_{e1}$ ,  $\alpha_{e2}$ ) интервала стеклования.

Два интервала стеклования явно указывают на существование двух фаз в стекле, один — на то, что фаза одна или их две, причем

**ТАБЛИЦА 2.** Температура стеклования, коэффициенты температурного расширения ниже и выше интервала стеклования для исследованных стекол при различных условиях термообработки.

Стекло	Температура термообработки	$T_{g1}, ^\circ\text{C}$	$\alpha_{g1} \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$	$\alpha_{e1} \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$	$T_{g2}, ^\circ\text{C}$	$\alpha_{g2} \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$	$\alpha_{e2} \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$
1	Без термообработки	470	6,16	22,43	611	11,09	23,33
	550	469	3,96	15,81	599	15,71	27,62
	650	470	6,74	15,64	—	—	—
	700	469	7,42	13,81	—	—	—
2	Без термообработки	488	8,84	15	—	—	—
	550	484	6,14	10,26	606	15,16	24,09
	650	490	6,10	15,13	—	—	—
	700	493	7,46	28,84	—	—	—
3	Без термообработки	468	10,65	10,56	616	4,29	13,08
	550	469	4,17	11,92	610	15,29	30,63
	650	470	4,33	16,41	—	—	—
	700	469	4,14	18,97	614	5,68	14,55

*Примечание.* Прочерк в таблице означает, что второго интервала стеклования либо нет, либо он выражен неявно.

легкоплавкая фаза составляет каркас стекла, а тугоплавкая находится в каплях. При двух интервалах стеклования обе фазы, видимо, составляют взаимопроникающий каркас.

Сказать что-либо о влиянии состава стекол на полученные нами данные трудно, так как составы хотя и отличаются незначительно, но системности в их отличиях нет (из четырех компонентов постоянен только один, смотри таблицу 1).

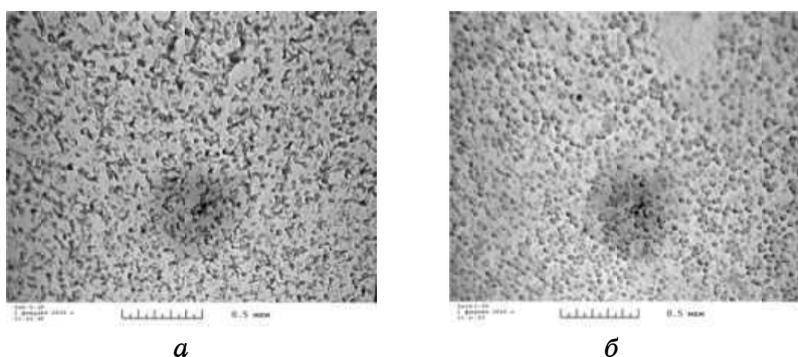
Из таблицы 2 видно, что  $T_{g1}$  для стекол 1 и 3 не изменяется при изменении времени термообработки. Это говорит о том, что состав легкоплавкой фазы, образовавшийся в стеклах после их синтеза (стекла без термообработки) не меняется. Для стекла 2 наблюдается некоторый разброс в значениях  $T_{g1}$ , хотя он близок к погрешности определения  $T_g$  (2–3°C), можно и здесь предположить практическую неизменность состава легкоплавкой фазы.

Из рисунков можно заметить, что термообработка при 550°C для всех стекол приводит к значительному увеличению высоты пика на дилатометрической кривой по сравнению с другими термообработками и резкой деформации после достижения максимума. Можно предположить, что именно при 550°C происходит интенсивное обра-

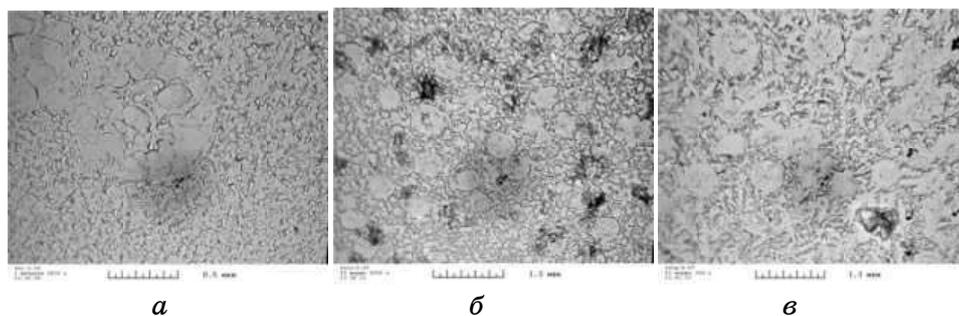
зование каких-либо агломератов железа в стекле и при дальнейшем нагревании до 700°C происходит образование кристаллических соединений, которые и вызывают резкое разрушение структуры стекла (кристаллизацию) при температурах, близких к 700°C.

Электронно-микроскопические исследования были выполнены на приборе ЭМ-125 ОАО SELMI при ускоряющем напряжении 75 кВ (разрешающая способность  $\cong 10$  нм). Относительная погрешность не превышала  $\pm 4\%$ .

Электронно-микроскопические фотографии некоторых исследованных стекол приведены на рис. 4 и 5. Из электронно-микроскопических исследований следует, что все синтезированные нами стекла являются, по меньшей мере, двухфазными. На рисунке 5 для стекла 1 с разными температурами термообработки наблюдается третья фаза (относительно большие области внутри двухкаркасной структуры, которые при увеличении температуры термообработки



**Рис. 4.** *a* — Стекло 3, термообработанное при 550°C, наблюдается взаимопроницающая структура; *б* — Стекло 2, не подвергавшееся термообработке, наблюдается капельная структура.



**Рис. 5.** *a* — стекло 1, термообработанное при 550°C; *б* — стекло 1, термообработанное при 700°C; *в* — стекло 1, термообработанное при 650°C.

уменьшаются в размерах и более равномерно распределяются в структуре стекла), появление которой может быть связано с присутствием в стеклах окислов железа. Вполне вероятно, что в стекле образуются агломераты соединений железа, и в процессе термообработки происходит их преобразование в более упорядоченную кристаллоподобную структуру.

### 3. ВЫВОДЫ

Синтезированы и исследованы методами дилатометрии и просвечивающей электронной микроскопии 3 стекла системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  с добавками  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с двухфазной структурой, которые могут быть использованы для получения нанопористых стекол с магнитными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке ПФИ ОХНМ-02 РАН и РФФИ (проект № 08-08-00733а).

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. О. В. Мазурин, Г. П. Роскова, В. И. Аверьянов, Т. В. Антропова, *Двухфазные стекла: структура, свойства, применение* (Ленинград: Наука: 1991).
2. G. H. Beall, G. R. Mansfield, and J. W. H. Schreurs, *Method for Making Porous Magnetic Glass and Crystal-Containing Structures*: U.S. Patent No. 4395271. 07/26/1983.
3. G. H. Beall, G. R. Mansfield, and J. W. H. Schreurs, *Porous Magnetic Glass Structure*: U.S. Patent No. 4233169. 11/11/1980.
4. И. Н. Анфимова, Т. В. Зарубина, Г. П. Роскова и др., *Способ получения кварцовидного стекла и кварцовидное стекло*, Авт. свид. № 895942 СССР (Бюлл. изобр., № 1: 109 (1982)).
5. В. П. Ключев, М. А. Черноусов, *Тезисы докл. 3 Всесоюзн. совещ. «Методы и приборы для точных дилатометрических исследований материалов в широком диапазоне температур»* (Ленинград: 1984), с. 46.
6. О. В. Мазурин, *Стеклование* (Ленинград: Наука: 1986).