

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 Fe_2O_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 Fe_2O_3 . Стекла піддано тепловому обробленню для одержання двофазних стеклок, 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 Fe_2O_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, Fe_2O_3 , дилатометрия, электронная микроскопия.

(Получено 18 ноября 2010 г.)

1 ВВЕДЕНИЕ

Одной из самых распространенных систем, применяемых для получения нанопористых стеклок (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 стеклок, 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 Fe_2O_3 , PbO , Al_2O_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 Fe_2O_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 Na_2O и/или K_2O , Fe_2O_3 , B_2O_3 и SiO_2 . Различные оксиды также добавлены в небольших количествах — в сумме не больше 15 масс. %: Al_2O_3 , CaO , MnO , CdO , Li_2O , PbO , MgO , P_2O_5 , ZnO , NiO , CoO , Cr_2O_3 , V_2O_5 , MoO_3 , TiO_2 и 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 ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	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 Na₂O–B₂O₃–SiO₂–Fe₂O₃. Исходными компонентами для синтеза стекол являлись Na₂CO₃ марки «осч», H₃BO₃ марки «чда» и SiO₂- в виде молотого кварцевого стекла (удобно брать в связи с отсутствием пересчета на влажность) и Fe₂O₃ 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-

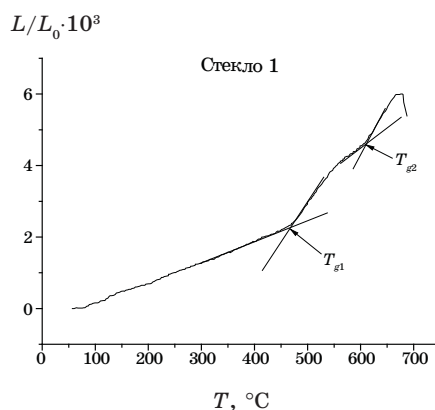


Рис. 1. Пример определения двух температур стеклования (T_g) для двух интервалов стеклования на дилатометрической кривой на примере стекла 1 без термообработки.

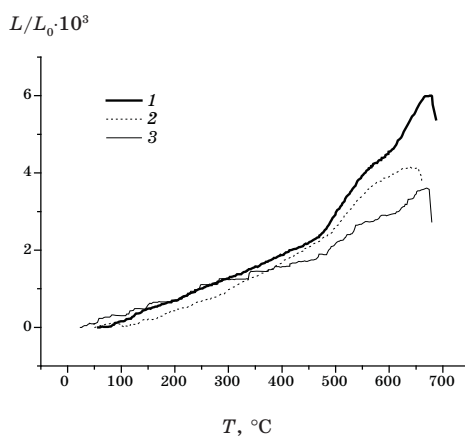


Рис. 2. Температурная зависимость L/L_0 для стекол разного состава, без термообработки. 1 — стекло 1; 2 — стекло 2; 3 — стекло 3 (составы стекол см. в табл. 1).

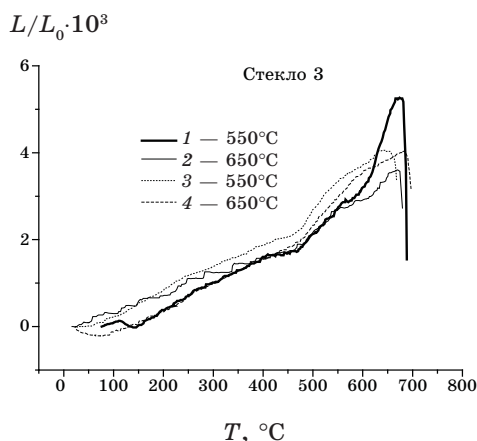


Рис. 3. Зависимость L/L_0 от температуры стекла 3 для разных температур термообработки.

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 (α_g) и выше интервала стеклования (α_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 (α_{g1} , α_{g2}), так и выше (α_{e1} , α_{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

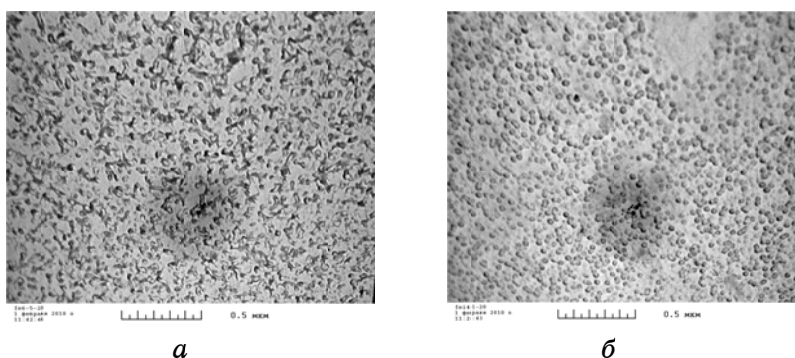


Рис. 4. *a* — Стекло 3, термообработанное при 550°C, наблюдается взаимопроницающая структура; *б* — Стекло 2, не подвергавшееся термообработке, наблюдается капельная структура.

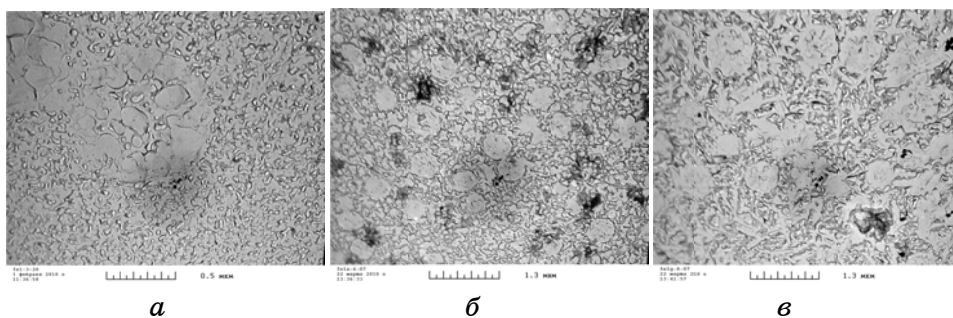


Рис. 5. *a* — стекло 1, термообработанное при 550°C; *б* — стекло 1, термообработанное при 700°C; *в* — стекло 1, термообработанное при 650°C.

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 Fe_2O_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).