ИОНООБМЕННОЕ ФОРМИРОВАНИЕ МАГНИТНЫХ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ СТЕКОЛ С ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

© 2020 г. З. Г. Тюрнина^{1, *}, Н. Г. Тюрнина¹, С. И. Свиридов¹, Н. С. Власенко²

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет, РЦ "Геомодель", ул. Ульяновская, д. 1, Санкт-Петербург, 198504 Россия

*e-mail: turnina.zg@iscras.ru

Поступила в редакцию 10.04.2019 г. После доработки 02.02.2020 г. Принята к публикации 03.04.2020 г.

Изучено ионообменное взаимодействие калиевого железосиликатного стекла с расплавом нитрата лития. Установлено, что в стекле формируется магнитная матрица с полимодальным распределением пор по размеру в диапазоне от 1 нм до 10 мкм. При взаимодействии стекла с солевыми расплавами диффузионной кинетики не наблюдается. Установлено, что термическая история исследуемого стекла влияет на состав кристаллизующихся в нем фаз; соотношение $Fe^{2+} \kappa Fe^{3+}$ и их координацию. По данным ЯГР в отожженном стекле Fe^{3+} и Fe^{2+} в октаэдрическом окружении и Fe_3O_4 . Установлено, что исходное стекло $20K_2O \cdot 12.5FeO \cdot 12.5FeO \cdot 12.5Fe_2O_3 \cdot 55SiO_2$, мол. %), полученная в результате ионообменной обработки стекла в расплаве LiNO₃, при комнатной температуре характеризуется удельной намагниченностью насыщения 1.8 Гс · см³ · г⁻¹ и коэрцитивной силой ≈80 Э. Получен композиционный материал на основе магнитной стекло.

Ключевые слова: силикатное магнитное стекло, ионный обмен, пористая структура, магнитоэлектрические композиты

DOI: 10.31857/S0132665120040125

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существует значительный интерес к изучению свойств мультиферроиков — материалов, в которых сосуществуют одновременно два и более типов упорядочения: ферромагнитное, сегнетоэлектрическое и сегнетоэластичность. Сосуществование в таких материалах двух подсистем (магнитной и электрической) предполагают возможность намагничивания под воздействием электрического поля и, наоборот, поляризации под воздействием магнитного поля. На практике это является большим преимуществом, поскольку позволяет избежать тепловых потерь, связанных с электрическими токами.

Магнитоэлектрические материалы открывают широкие перспективы применения в области информационных и энергосберегающих технологий. На их основе можно создавать магнитные сенсоры, элементы магнитной памяти, трансформаторы напряжения, генераторы переменного тока и так далее [1]. Одним из наиболее перспективных направлений является использование для этой цели магнитоэлектрического эффекта в композитных структурах — мультиферроиках, содержащих смесь гранул или слоев ферромагнитного и сегнетоэлектрического материалов. В последние десятилетия были исследованы различные керамические композиты, состоящие из пьезоэлектрической и магнитно-оксидной керамики, а также композитные материалы на основе наночастиц ВаТіО₃ в полимерных матрицах, которые являются перспективными функциональными материалами электроники и техники СВЧ [2].

Разработка физико-химических основ создания новых композиционных материалов, обладающих ферромагнитными и сегнетоэлектрическими свойствами, на основе пористых матриц является актуальной задачей на пути получения новых стеклокерамических материалов с управляемым пространственным распределением диэлектрической и магнитной проницаемости для создания сверхвысокочастотных устройств на их основе [3, 4].

Цель настоящей работы — формирование пористого железосодержащего стекла, обладающего ферромагнитными свойствами, которое может быть использовано в качестве матрицы для введения сегнетоэлектриков с целью получения композиционных материалов.

В отличие от известных способов получения пористого стекла в результате сквозного химического травления двухфазного стекла, образующегося в процессе жидкостного фазового разделения (ликвации) щелочно-боросиликатных систем, темплатного и золь-гель методов, метода реплик в данной работе использован принципиально новый метод получения силикатных стекол с пористой структурой, образующихся в результате ионного обмена между крупными щелочными катионами стекла и катионами солевого расплава с меньшим ионным радиусом [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом настоящего исследования было выбрано калиевожелезосиликатное стекло $20K_2O \cdot 12.5FeO \cdot 12.5Fe_2O_3 \cdot 55SiO_2$, мол. % (стекло KFS). Синтез проводили из химически чистых реактивов – K_2CO_3 , FeO, Fe_2O_3 и SiO_2 в платиновом тигле при температуре 1450°C в течение 2 ч, отжиг при температуре 550°C. Закалку образцов проводили на воздухе путем отливки расплава на стальную изложницу.

Ионообменную обработку пластин модельного стекла проводили в расплаве LiNO₃ в интервале температур 350–500°С при изотермической выдержке в течение 2–24 ч.

Степень обмена и концентрационное распределение соответствующих оксидов, образующееся в диффузионной зоне в результате ионообменной обработки, определяли на сканирующем электронном микроскопе S-3400N с энергодисперсионной приставкой в РЦ СПбГУ "Геомодель". Определение геометрических параметров пористой структуры после ионного обмена и последующего удаления солевого расплава обработкой в воде проводили методом эталонной порометрии на образцах стекла в форме диска диаметром 23 мм, толщиной 2 мм, на установке Porotech 3.1 в ресурсном центре СПбГУ "Термогравиметрические и калориметрические методы исследования". Функциональные возможности прибора позволяют определить интегральное и дифференциальное распределение объема пор как функции их радиуса в диапазоне $0.3-3 \times 10^5$ нм, средний радиус пор, удельный объем пор (пористость), площадь удельной поверхности (диапазон $10^{-3}-10^3 \text{ м}^2/\text{см}^3$), функцию распределения пор по размерам.

Электронные микрофотографии исследуемых образцов стекол сняты на сканирующем электронном микроскопе TescanMIRA3 LMU. Исследование магнитных свойств проводили в Институте физики металлов Уральского отделения РАН на магнитометре по измерению силы втягивания образца, подвешенного в неоднородном магнитном поле, в диапазоне -11 до +11 кЭ (-9×10^5 до $+9 \times 10^5$ А/м) при комнатной температуре [6].

Фазовый состав и термическое поведение исследуемых железосодержащих стекол с различной тепловой историей (отжиг, закалка и дополнительная термообработка отожженного стекла при температуре выше T_g) были проанализированы с помощью методов РФА, ДТА и ДСК. Съемку рентгенограмм проводили при комнатных условиях на дифрактометре ДРОН-3 при углах $2\theta = 10^{\circ} - 70^{\circ}$ в непрерывном режиме с шагом по углу 0.02. В качестве источника рентгеновского излучения использовали рентгеновскую трубку с медным анодом, длина волны излучения 0.154 нм (Cu K_{α}). Расшифровку проводили с использование базы данных PDWin 3.

Кривые ДСК были сняты на установке синхронного термического анализа STA 429 CD фирмы NETZSCH. Образцы в виде порошка подвергали комплексному термическому анализу при нагревании со скоростью 20°С/мин в динамической атмосфере воздуха (поток воздуха 50 см³/мин). Для проведения ДТА использовали Derivatograph Q-1500D системы Paulik-Paulik-Erdey венгерской фирмы MOM.

Степень окисления и координацию железа в стеклах с различной термической предысторией определяли методом ЯГР спектроскопии в Радиевом институте им. В.Г. Хлопина на спектрометре MC-1104 Ем. Съемку образцов проводили при комнатной температуре в режиме постоянных ускорений, в качестве источника использовался ⁵⁷Co(Cr). Зарегистрированные спектры обрабатывали с помощью специализированного программного пакета UnivemMS. Изомерный сдвиг определен относительно нитропруссида натрия Na₂Fe(CN)₅NO · 2H₂O.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены концентрационные профили K_2O и Li_2O в стекле KFS после обработки его в расплаве $LiNO_3$, при температуре 400°C и времени изотермической выдержки 2 и 6 ч. Оксиды Fe и Si в процессе ионного обмена не участвуют и их концентрация сохраняется неизменной.

Концентрационные профили, полученные при одной температуре и различных временах взаимодействия, построенные в координатах $C = f(x/\sqrt{t})$, не совпадают, что свидетельствуют о невыполнении диффузионной кинетики взаимодействия стекла с солевыми расплавами (рис. 1).

В работе [7] было установлено, что кинетика и характер взаимодействия стекол с расплавами солей существенно зависят от направления потоков обменивающихся катионов. При одинаковых режимах ионообменной обработки, в случае, когда поток катиона с меньшим ионным радиусом направлен из расплава соли в стекло процесс взаимодействия приводит к формированию непрозрачной диффузионной зоны, протяженность которой многократно превышает размер зоны при ионном обмене с противоположным направлением потоков щелочных катионов. Причина наблюдаемых аномалий ионообменного процесса состоит в том, что при температурах ниже температуры стеклования кремнекислородные группировки не могут изменять свою ориентацию и положение в пространстве. Замена щелочных катионов стекла на катионы с меньшим ионным радиусом, соответственно, с большей силой поля катиона (по Дитцелю) приводит при $T < T_g$ к возникновению растягивающих напряжений. Воздействие этих напряжений на микродефекты структуры стекла приводит к его разрушению с образованием локальных разрывов. Солевой расплав проникает в микротрещи-



Рис. 1. Концентрационное распределение оксидов калия и лития в диффузионной паре KFS/LiNO₃ при температуре 400°С: $\Box - K_2O$, 2 ч; $\bigcirc - Li_2O$, 2 ч; $\blacksquare - K_2O$, 6 ч; $● - Li_2O$, 6 ч.

ны и смещает границу раздела фаз в глубину от первоначальной поверхности раздела, увеличивая ее площадь. Механизм взаимодействия представляет собой сочетание диффузионного потока катионов с одномоментным массопереносом солевого расплава.

Интегральное и дифференциальное распределение объема пор как функции их радиуса для образца KFS после взаимодействия с LiNO₃ при 400°C длительностью 24 ч приведены на рис. 2. Выбранный режим проведения ионного обмена приводит к сквозной проработке образца с полной заменой ионов калия на Li, что подтверждается данными энергодисперсионного анализа. После ионообменного взаимодействия и удаления солевого расплава обработкой в воде пористая стеклообразная матрица имеет следующий состав $20Li_2O \cdot 12.5FeO \cdot 12.5Fe_2O_3 \cdot 55SiO_2$ (стекло LFS).

Полученные результаты свидетельствуют, что процесс ионообменной обработки приводит к формированию стеклообразной матрицы с полимодальным распределением пор по размеру. Половину объема пористой структуры стекла занимают поры с размерами в диапазоне 1–10 нм, 20% общего объема занимают поры с размером 10–100 нм. Остальной объем заполнен порами и трещинами с размерами от 0.1 до 10 мкм. Значения пористости по весу и объему составляют 0.035 см³/г и 0.091 см³/см³, площадь удельной поверхности 14.49 м²/г и 37.96 м²/см³ соответственно. Микрофотографии поверхности стекла LFS, полученного после ионообменной обработки стекла KFS в расплаве LiNO₃ при 400°С и 24-х часовой изотермической выдержке приведены на рис. 3. Можно отметить, что после литиевой обработки хорошо видна мелкопористая структура и крупные трещины/каналы шириной порядка 10 мкм.

На рис. 4 представлена кривая ДТА порошка отожженного стекла KFS. Как видно из графика, температура 484°С отвечает температуре стеклования, при температуре 708°С имеется слабо выраженный экзоэффект (начинающийся при 650°С), связанный, вероятно, с кристаллизацией, температура 1010°С, по-видимому, отвечает плавлению кристаллической фазы α -KFeSiO₄.

На рис. 5 представлены кривые ДСК (1 и 2) и ДДСК (3 и 4) для отожженного и закаленного стекла KFS соответственно. Исследования проводились на таблетках, спрессованных из порошка соответствующего стекла. Скорость нагревания 20°С/мин.



Рис. 2. Интегральная (*a*) и дифференциальная (*б*) порометрические кривые для пористой матрицы LFS, полученной ионообменной обработкой стекла KFS в расплаве LiNO₃ при 400°C за 24 ч.

Эндоэффект (кривая 2) при температуре 1055°С, вероятно, свидетельствует о плавлении кристаллической фазы в закаленном стекле. На кривой отожженного стекла (кривая 1) данный эффект выражен очень слабо. По-видимому, содержание данной кристаллической фазы в данном образце меньше, чем в закаленном стекле.

Установленная величина температуры стеклования (T_g) исходного KFS стекла, позволила подобрать необходимый температурный режим проведения предварительной термообработки модельного стекла для придания ему магнитных свойств.

Для формирования пористого магнитного стекла проводили предварительную термообработку образцов исходного стекла KFS при температуре на 100–120°C выше температуры стеклования.

На рис. 6 приведены рентгенограммы образцов стекла LFS после обработки стекла KFS в нитрате лития с предварительной термообработкой и без нее. Характер боль-



Рис. 3. СЭМ-изображение поверхности стекла LFS, полученного ионообменной обработкой стекла KFS в расплаве $LiNO_3$ при 400°C за 24 ч при разном увеличении.

шинства представленных рентгенограмм говорит о слабой закристаллизованности исследуемых образцов, что затрудняет идентификацию фаз.

Анализ рентгенограмм закаленного и дополнительно термообработанного стекла показывает только наличие α -KFeSiO₄ [8]. Фазы, которые придают магнитные свойства термообработанному стеклу (до ионного обмена) и закаленному стеклу не фиксируются, вероятно, из-за того, что их количество ниже предела чувствительности ме-



Рис. 4. Кривая ДТА порошка стекла KFS.



Рис. 5. Термограмма для стекла КFS: ДСК отожженного стекла (1), ДСК закаленного стекла (2), ДДСК отожженного стекла (3), ДДСК закаленного стекла (4).

тода рентгеновской порошковой дифрактометрии. Ионный обмен предварительно термообработанного стекла в расплаве LiNO₃ приводит, по-видимому, к образованию двух фаз Li₂SiO₃ и LiFeO₂. Ионообменная обработка исходного стекла в расплаве LiNO₃ при 500°C в течение 2 ч, вероятно, приводит к образованию Li₂SiO₃ и небольшого количества LiFeO₂; при 500°C в течение 28 ч – к образованию только фазы LiFeO₂. При ионообменной обработке исходного стекла в расплаве LiNO₃ при температурах ниже 450°C образование LiFeO₂ не происходит.

Степень окисления и координацию железа в стеклах с различной термической предысторией определяли методом ЯГР спектроскопии. На рис. 7*a* приведен Мессбауэровский спектр исходного отожженного стекла KFS. На спектре два дублета, ко-



Рис. 6. Рентгенограммы образцов стекла KFS и LFS после обработки стекла KFS в расплаве LiNO₃ с термообработкой (600°С, 5 ч) и без нее: отоженное стекло (*1*), закаленное стекло (*2*); KFS с термообработкой (*3*); 450°С, 8 ч, с термообработкой (*4*); 450°С, 24 ч, с термообработкой (*5*); 500°С, 2 ч, без термообработки (*6*); 500°С, 9 ч, с термообработкой (*7*); 500°С, 28 ч, без термообработки (\blacktriangle – LiFeO₂ (17–937), \blacksquare – Li₂SiO₃(15– 519), ● – KFeSiO₄ (39–1)) (*8*).



Рис. 7. Мессбауэровский спектр отожженного (а) и закаленного образца стекла KFS (б).



Рис. 7. Окончание

торые соответствуют двум позициям Fe в стекле. Первый указывает на Fe³⁺ в тетраэдрическом окружении. Второй на четырех координированный Fe²⁺. Соотношение Fe³⁺ : Fe²⁺ = 75 : 25. Спектр закаленного образца KFS, приведенный на рис. 76, содержит два секстета, отвечающих Fe₃O₄ и два дублета, соответствующих Fe³⁺и Fe²⁺ в октаэдрическом окружении соответственно. Соотношение линий Fe³⁺ : Fe²⁺ : Fe₃O₄ = = 62 : 24 : 14. Мессбауэровские спектры подтверждают структурные отличия отожженного и закаленного стекла и объясняют различия в магнитных свойствах. Для установления природы магнитных свойств в исследуемых стеклах требуется проведение широкого спектра дополнительных исследований, что выходит за рамки настоящей работы.

В стекле ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} могут образовывать полиэдры FeO_4 , и тогда выступают в качестве стеклообразователей, и FeO_6 , — в этом случае выступают как модификаторы [9, 10].



Рис. 8. Кривая намагниченности образца исходного стекла KFS (*a*) и стекла LFS после обработки стекла KFS в расплаве LiNO₃ (δ).

В работе [11] установлено, что процентное содержание ионов Fe²⁺ монотонно возрастает с увеличением температуры плавления, что согласуется с термодинамическими данными о том, что FeO становится более стабильным, чем Fe₂O₃, при повышении температуры. Обнаружено, что доля ионов Fe³⁺ в октаэдрической симметрии к общим ионам Fe³⁺ увеличивается с ростом температуры плавления. Тот факт, что ионы Fe³⁺ в октаэдрической симметрии становятся более стабильными с ростом температуры, указывает на то, что структурная сетка имеет тенденцию к более сильному разрушению при более высоких температурах.

Данные ЯГР, полученные в настоящей работе, согласуются с результатами работы [11].

Для измерения магнитных свойств образцы размером $1.5 \times 2 \times 4$ мм в кварцевом контейнере подвешивали на кварцевой нити в неоднородном магнитном поле, направленном горизонтально, с градиентом ~2% на 1 мм высоты, создаваемом электромагнитом с полюсами специального профиля. Погрешность измерения магнитного



Рис. 9. Рентгенограмма образца стекла LFS после обработки KFS в расплаве LiNO₃ (450°С, 24 ч, с т/о) и пропитки в насыщенном водном растворе сегнетовой соли – $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$. (□ – $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O_2029-1046$; • – $Li_2SiO_3_15-519$; ▲ – LiFeO_2_17-937).

поля составляла — 0.5% (на графиках приведена величина внешнего для образцов магнитного поля). Результаты представлены на рис. 8.

В исходном состоянии образец KFS парамагнитный. Для пористой матрицы стекла LFS после обработки стекла KFS в расплаве LiNO₃ фиксируется наличие ферромагнитной составляющей, о чем свидетельствует кривая зависимости удельной намагниченности от напряженности магнитного поля. При комнатной температуре значение удельной намагниченности насыщения (Ms) составляет 1.8 Гс · см³ · г⁻¹ при величине поля насыщения 2.5 кЭ. Величина коэрцитивной силы составляет ≈80 Э.

Поскольку создание композитных материалов является весьма актуальной задачей, а пористые материалы рассматриваются как перспективные матрицы, в настоящей работе была предпринята попытка создания композиционного материала, на основе полученного методом ионного обмена пористого магнитного стекла, пропитанного насыщенным водным раствором сегнетовой соли – KNaC₄H₄O₆ · 4H₂O. Рентгенограмма образца стекла LFS после обработки стекла KFS в расплаве LiNO₃ и пропитки сегнетовой солью представлена на рис. 9. Анализ данных на рис. 9 подтверждает наличие сегнетовой соли в поровом пространстве образца стекла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что ионообменная обработка калиевых железосодержащих стекол в расплаве LiNO₃ приводит к образованию пористой структуры с полимодальным распределением пор по размерам в диапазоне от 1 нм до 10 мкм. Показано, что термическая история исследуемого стекла влияет на состав кристаллизующихся в нем фаз; соотношение Fe²⁺ к Fe³⁺ и их координацию. Установлено, что исходное стекло KFS является парамагнитным. Для пористой матрицы стекла LFS, полученной в результате ионного обмена, при комнатной температуре удельная намагниченность насыщения составляет 1.8 Гс · см³ · г⁻¹, коэрцитивная сила ≈80 Э. Получен композиционный материал на основе магнитной стекломатрицы и сегнетоэлектрика, содержащегося в поровом пространстве стекла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

^{1.} Пятаков А.П., Звездин А.К. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики // Успехи физической химии. 2012. Т. 182. № 6. С. 593–620.

- 2. Barber P., Balasubramanian S., Anguchamy Y., Gong S., Wibowo A., Gao H., Ploehn J.H., Zur Loye H.-C. Polymer Composite and Nanocomposite Dielectric Materials for Pulse Power Energy Storage // Materials. 2009. V. 2. № 4. P. 1697-1733.
- 3. Chatterjee S., Saha S.K., Chakravorty D. Glass-Based Nanocomposites in Glass Nanocomposites. 2016. P. 57-88.
- 4. Cizman A., Rogacki K., Rysiakiewicz-Pasek E., Antropova T., Pshenko O., Poprawski, R. Magnetic properties of novel magnetic porous glass-based multiferroic nanocomposites // J. Allovs and Compounds. 2015. 649. P. 447-452.
- 5. Свиридов С.И., Тюрнина З.Г., Тюрнина Н.Г., Крючкова Л.Ю., Власенко Н.С. Ионообменное формирование щелочно-силикатных стекол с пористой структурой // Физ. и хим. стекла. 2017. T. 43. № 1. C. 41–49.
- 6. Свечкарев И.В. Весы с автокомпенсацией для измерения магнитной восприимчивости // ПТЭ. 1963. № 4. С. 142–143.
- 11.0. 1960. И. Е. И. С. 112. 115.
 7. Свиридов С.И., Елисеева Н.П. Взаимодействие стекол с расплавами нитратов в системах, со-держащих Na⁺, K⁺ и Ba²⁺ // Физ. и хим. стекла. 1999. Т. 25. № 2. С. 216–227.
 8. Lange R.A., Carmichael I.S.E., Stebbins J.F. Phase transitions in leucite (KAISi₂O₆), orthorhombic KAISiO₄, and their iron analogues (KFeSi₂O₆, KFeSiO₄) // American Mineralogist. 1986. V. 71. № 7, 8. P. 937–945.
- 9. *Kurkjian C.R., Sigety E.A.* Co-ordination of Fe³⁺ in glass // Physics and Chemistry of Glasses. 1968. V. 9. № 3. Č. 73–83.
- 10. Holland D., Mekki A., Gee L.A., McConville C.F., Johnson J.A., Johnson C.E., Appleyard P., Thomas M. The structure of sodium iron silicate glass – a multi-technique approach // J. Non-Crystalline Solids. 1999. V. 253. № 1–3. P. 192–202.
- 11. Nagata K., Hayashi M. Structure relaxation of silicate melts containing iron oxide // J. Non-Crystalline Solids. 2001. V. 282. № 1. P. 1-6.