

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ В СТЕКЛАХ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$
С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ SiO_2 © 2020 г. М. Ю. Конон¹*, И. Г. Полякова¹, С. В. Столяр¹, И. Н. Анфимова¹¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: marina-konon@mail.ru

Поступила в редакцию 18.05.2020 г.

После доработки 23.07.2020 г.

Принята к публикации 06.08.2020 г.

Стекла составов $6\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{V}_2\text{O}_3 \cdot (86-x)\text{SiO}_2 \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$, где x меняется от 16 до 31 мол. %, изучены методами рентгенофазового анализа и дилатометрии. Предварительно стекла были выдержаны при температуре 550°C в течение 8–144 ч. Установлено, что в исследованных стеклах, помимо аморфной составляющей, присутствуют кристаллические фазы магнетита и гематита. Содержание гематита постепенно уменьшается по мере увеличения количества SiO_2 , и он полностью исчезает при концентрации SiO_2 выше 65 мол. %. С увеличением длительности тепловой обработки количество магнетита не изменяется. При максимальной длительности термообработки – 144 ч – для всех исследованных стекол наблюдается кристаллизация фаз кремнезема – тридимита и кристобалита. Неизменность температуры стеклования всех стекол при увеличении длительности тепловой обработки свидетельствует о том, что уже через 8 ч сосуществующие фазы ликвирующего стекла достигли своих равновесных составов. Кристаллизация кремнезема в стеклах сопровождается уменьшением температуры стеклования маловязкой фазы.

Ключевые слова: система $\text{Na}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$, двухфазные стекла, дилатометрия, кристаллизация, кристобалит, магнетит

DOI: 10.31857/S013266512006013X

Данная работа является продолжением исследования фазового разделения, кристаллизации и физико-химических свойств стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$, начатого в [1, 2]. В качестве объектов исследования были выбраны стекла с различным содержанием SiO_2 (55, 60, 65 и 70 мол. %) и постоянной концентрацией Na_2O и Fe_2O_3 – 6 и 8 мол. % по синтезу соответственно, остальное V_2O_3 . Ранее было показано, что железосодержащие натриевоборосиликатные (НБС) стекла, составы которых лежат в разрезе 70 мол. % SiO_2 , обладают двухкаркасной ликвационной структурой [2, 3], и, следовательно, представляют практический интерес с точки зрения получения из них пористых стекол (ПС) различного назначения. Такие ПС можно применять как матрицы-основы для создания композиционных материалов (получаемых путем заполнения порового пространства различными веществами) [4], разделительные мембраны с магнитными свойствами для хроматографии [5, 6], носители для биологических материалов (антител, ферментов, белков и др.) [7]. Однако варка таких стекол требует достаточно высоких температур ($1500-1650^\circ\text{C}$), что сопряжено со значительными энергетическими затратами. Область составов, пригодных для синтеза ПС в трехкомпонентной НБС системе, простирается вплоть до 40 мол. % SiO_2 [8]. Со-

ответственно, сократить энергетические затраты на получение ПС можно путем уменьшения количества вводимого в исходные стекла тугоплавкого SiO_2 . В связи с этим в качестве объектов исследования были выбраны составы с содержанием кремнезема 70 и менее мол. %.

Исходными компонентами шихты были H_3BO_3 и Na_2CO_3 марки “х. ч.”, Fe_2O_3 марки “ч. д. а.” и SiO_2 в виде молотого особо чистого кварцевого стекла. Варку проводили в платиновых тиглях в силитовой печи с постоянным перемешиванием расплава платиновой мешалкой при температуре 1320–1500°C на воздухе в течение 2–3 ч в зависимости от концентрации SiO_2 . Затем стекломассу отливали на подогретую металлическую пластину, после чего помещали в муфельную печь для отжига (температура 510–550°C, длительность 5 мин). Затем печь выключали, и блоки стекла остывали до комнатной температуры вместе с муфелем. После отжига стекла термообработывали при температуре 550°C в течение 8–144 ч для инициации процесса фазового разделения. Идентификация кристаллических фаз была проведена с помощью метода рентгенофазового анализа (РФА) (установка ДРОН-3, НПО “Буревестник”, Россия, излучение CuK_α , база данных PDF-2). Дилатометрические кривые снимали на кварцевом дилатометре-вискозиметре с малым измерительным усилием (0.05Н) при нагревании образцов со скоростью $3 \pm 0.2^\circ\text{C}/\text{мин}$ в температурном интервале от комнатной температуры до начала деформации образцов (600–750°C). Для каждой термообработки было подготовлено и измерено не менее 3 образцов размерами (6–8) × (3–4) × (6–8) мм. По дилатометрическим кривым была определена температура стеклования (T_g) – по пересечению продолжений прямых, аппроксимирующих близкие к линейным участки выше и ниже интервала стеклования, погрешность определения T_g составляет $\pm(3-5)^\circ\text{C}$.

Установлено, что уже в отоженных стеклах присутствуют кристаллические фазы оксида железа – магнетит (39–1346) и гематит (85–0987) (рис. 1). Содержание гематита постепенно уменьшается по мере увеличения количества SiO_2 . На дифрактограммах образцов с концентрацией SiO_2 65% и выше гематит не наблюдается. С увеличением длительности термообработки количество магнетита не меняется, весь возможный магнетит формируется уже в процессе 8 ч выдержки. При максимальной длительности термообработки 144 ч для всех исследованных стекол наблюдается кристаллизация фаз кремнезема – тридимита и кристобалита (рис. 1, кривая 4). Следует отметить, что на дифрактограммах пики, соответствующие данным фазам, частично накладываются друг на друга, а в присутствии катионов-модификаторов могут сдвигаться в зависимости от усвоенных примесей. Для более точной идентификации этих фаз был использован метод дилатометрии (рис. 2). Обе фазы претерпевают полиморфные превращения, но при разных температурах [9]. Для стекла, содержащего 55 мол. % SiO_2 , было установлено изменение поведения теплового расширения при 163°C (рис. 2, кривая 2), что соответствует полиморфному $\alpha \leftrightarrow \beta$ превращению тридимита [9]. Для стекла, содержащего 65 мол. % SiO_2 , на дилатометрической кривой наблюдается изменение хода кривой при 111°C (на рисунке не приведено), что близко к температуре $\gamma \leftrightarrow \beta$ превращения тридимита (117°C). Для стекла с концентрацией SiO_2 60 мол. % фиксируется скачок теплового расширения при $\sim 185^\circ\text{C}$ (рис. 2, кривая 4), типичный для кристобалита [9], что ранее наблюдалось для стекол этой системы с составами, лежащими в разрезе 70 мол. % SiO_2 , и термообработанными по режиму 700°C, 2 ч [10]. Для образцов, прошедших термообработку меньшей длительности, подобных перегибов на дилатометрических кривых не наблюдается (рис. 2, кривые 1 и 3).

Температура стеклования маловязкой фазы T_{g1} всех стекол не изменяется при увеличении длительности тепловой обработки от 8 до 24 ч (и более), на основании чего с учетом литературных данных [8, с. 198], можно предположить, что сосуществующие фазы ликвирующего стекла достигли своих равновесных составов при температуре

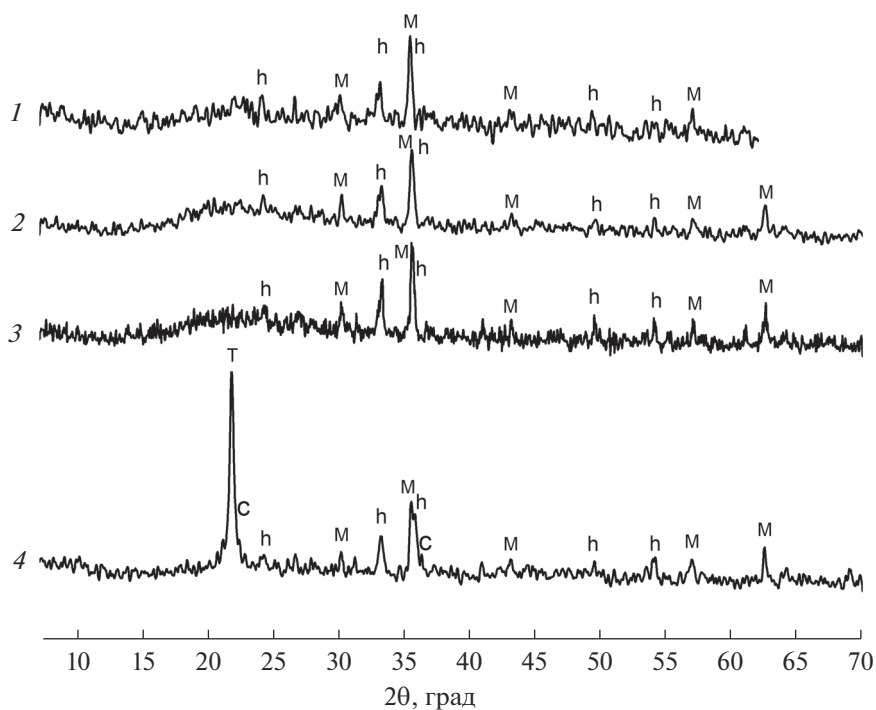


Рис. 1. Дифрактограммы стекла состава (мол. %) $6\text{Na}_2\text{O} \cdot 31\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 55\text{SiO}_2 \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ после отжига (1) и термообработанного при 550°C в течение: 8 ч (2), 24 ч (3), 144 ч (4). Буквенные обозначения на графике соответствуют: h – гематит, M – магнетит, T – тридимит, C – кристобалит.

550°C уже при минимальной выдержке – 8 ч. Значения T_{g1} всех исследованных стекол составляют порядка $455\text{--}498^\circ\text{C}$.

Для стекол, содержащих 55 и 60 мол. % SiO_2 при увеличении длительности термообработки при 550°C до 144 ч наблюдается уменьшение T_{g1} примерно на 17°C , что превышает погрешность определения T_g . Только при данной выдержке формируются кристаллические фазы кремнезема, что приводит к сдвигу состава остающейся части стекла в сторону уменьшения SiO_2 , так что по содержанию кремнезема его уже нельзя в полной мере отнести к рассматриваемому разрезу. Уменьшение содержания SiO_2 в стекле понижает его T_g и, в данном случае, T_{g1} маловязкой фазы каждого из стекол (рис. 2).

В стеклах, содержащих 60 и выше мол. % SiO_2 , после термообработки на dilatометрических кривых фиксируются перегибы, отвечающие температуре стеклования высоковязкой фазы (T_{g2}), погрешность определения величины T_{g2} составляет $\pm(5\text{--}10)^\circ\text{C}$ (рис. 2, кривая 3). Значения T_{g2} остаются неизменными при увеличении продолжительности изотермической выдержки до 24 ч; они увеличиваются по мере возрастания концентрации введенного SiO_2 , и для исследованных стекол лежат в диапазоне $573\text{--}590^\circ\text{C}$. Термическую обработку синтезированных стекол проводили при температуре 550°C , что для всех стекол превышает T_{g1} маловязкой фазы, но ниже T_{g2} высоковязкой фазы. Следовательно, при выбранной температуре термообработки структурные пере-

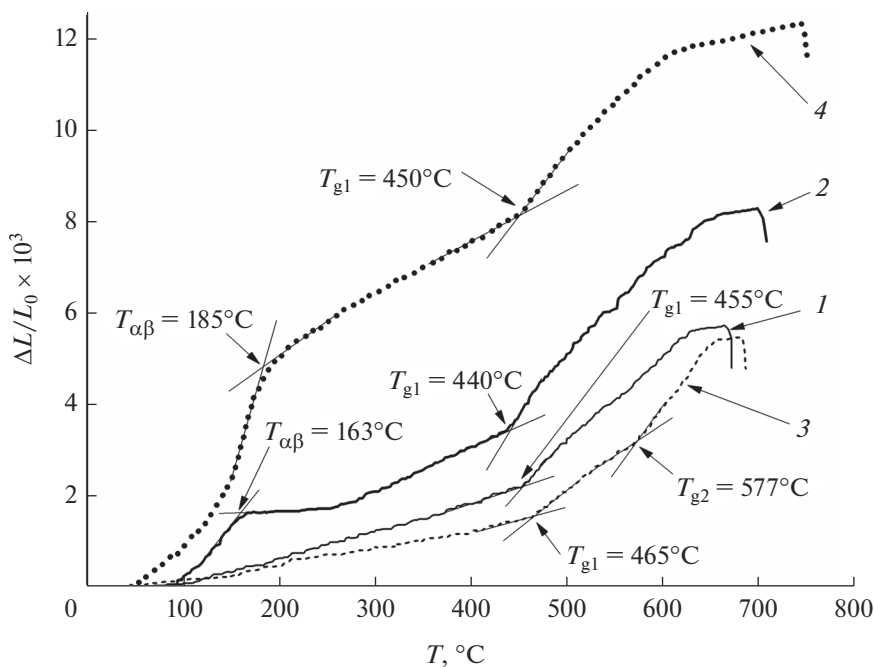


Рис. 2. Дилатометрические кривые стекол, содержащих 55 мол. % SiO_2 (кривые 1 и 2) и 60 мол. % SiO_2 (кривые 3 и 4), термообработанных при 550°C в течение 24 ч (кривые 1 и 3) и 144 ч (кривые 2 и 4).

стройки с участием кремнезема в высоковязкой фазе еще невозможны, поэтому можно предположить, что кристаллизация фаз кремнезема происходит в объеме стекла в маловязкой натриевообратной фазе. Известно, что в случае фазового разделения, концентрация ни одного компонента, ни в одной из фаз не может быть равна нулю [8], и маловязкая фаза содержит достаточное количество SiO_2 [11], что говорит в пользу предположения кристаллизации SiO_2 в маловязкой фазе. Об этом же свидетельствует и описанный выше сдвиг T_{g1} в сторону уменьшения после кристаллизации кремнезема. Следует также отметить очень низкую механическую прочность образцов, выдержанных при 550°C в течение 144 ч.

Данные стекла с учетом протекания процесса фазового разделения и наличия закristализовавшихся оксидов железа могут стать основой для получения ПС с магнитными свойствами. Тем не менее, в стремлении к увеличению размера ликвационных каналов (и, впоследствии, диаметра пор ПС) не следует слишком увеличивать длительность изотермической выдержки. Выполненное исследование показывает, что это приведет к образованию в больших количествах кристаллических фаз кремнезема, что нарушает связность двухкаркасной структуры, а также приводит к сдвигу состава “оставшегося” стекла от заданного, и разрушению образцов.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (проект СП-154.2019.1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Конон М.Ю. Фазовое разделение и физико-химические свойства стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$. Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. Санкт-Петербург, 2016. 139 с.

2. Konon M., Stolyar S., Polyakova I., Drozdova I., Semenova E., Antropova T. Phase-separated and porous glasses in $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ glass forming system // *Physics and Chemistry of Glasses - European J. Glass Science and Technology Part B*. 2019. V. 60. № 3. P. 115–124.
3. Konon M., Antropova T., Polyakova I., Anfimova I., Dikaya L., Semenova E., Kurilenko L. The phase separation phenomenon in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ glass-forming system and its application for producing porous glasses // *Optica Applicata*. 2019. V. 49. № 3. P. 437–444.
4. Патент RU 2594183 “Способ получения композитного мультиферроика на основе ферромагнитного пористого стекла” / Антропова Т.В., Пшенко О.А., Анфимова И.Н., Дроздова И.А.; заявитель и патентообладатель Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук; Заявка № 2015113421; заявл. 10.04.2015; опубл. 10.08.2016. Бюл. № 22
5. Voevodina I.N., Marchenko Ya.Yu., Nikolaev B.P., Yakovleva L.Yu. Synthesis and Magnetic Relaxation Properties of a Porous Glass Magnetic Microcarrier // *Russian J. Applied Chemistry*. 2012. V. 85. № 7. P. 1083–1089.
6. Volkova A.V., Ermakova L.E., Kashpurina E.A., Pshenko O.A., Antropova T.V. Electrokinetic properties of iron-containing microporous glasses // *Glass Phys. Chem.* 2016. V. 42. № 3. P. 322–324.
7. Pat. 4395271 (USA). Method for Making Porous Magnetic Glass and Crystal-Containing Structures / Beall G.H., Mansfield G.R., Schreurs J.W.H.; опубл. 26.07.1983.
8. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение / Под ред. Варшала Б.Г. Л.: Наука, 1991. 276 с.
9. Sosman R.B. The Phases of Silica. Rutgers University Press // New Brunswick, New Jersey, 1965. 388 p.
10. Конон М.Ю., Столяр С.В., Анфимова И.Н., Полякова И.Г., Дикая Л.Ф. Физико-химические свойства стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ в разрезе 6 $\text{Na}_2\text{O}/70 \text{SiO}_2$ // *Физика и химия стекла*. 2018. Т. 44. № 5. С. 601–604.
11. Antropova T.V. Kinetics of corrosion of the alkali borosilicate glasses in acid solutions // *J. Non-Crystalline Solids*. 2004. V. 345–346. P. 270–275.