

КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ
 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ SiO_2 © 2022 г. М. Ю. Конон¹*, [С. В. Столяр]¹, Е. А. Семенова¹, Л. Ф. Дикая¹,
Л. Н. Куриленко¹, Н. П. Симоненко², Т. Л. Симоненко²¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр., 31, Москва, 119071 Россия

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

Поступила в редакцию 29.06.2021 г.

После доработки 23.07.2021 г.

Принята к публикации 06.08.2021 г.

Стекла составов $6\text{Na}_2\text{O}\cdot x\text{B}_2\text{O}_3\cdot(86-x)\text{SiO}_2\cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$, где x меняется от 16 до 21 мол. %, предварительно термообработанные при температуре 550°C в течение 8–144 ч, изучены методами растровой электронной микроскопии и дилатометрии. Была измерена плотность и микротвердость по Виккерсу, а также рассчитан молярный объем. Установлено, что в процессе термообработки во всех исследованных стеклах формируется ликвационная структура с взаимопроникающими фазами. По мере увеличения содержания SiO_2 диаметр ликвационных каналов уменьшается. Показано, что уже через 8 ч сосуществующие фазы ликвирующего стекла достигли своих равновесных составов, о чем свидетельствует неизменность температуры стеклования при увеличении длительности тепловой обработки. При максимальной длительности термообработки – 144 ч – для всех исследованных стекол наблюдается уменьшение температуры стеклования маловязкой фазы и повышение плотности стекол, что сопровождается кристаллизацией фаз кремнезема – тридимита и кристобалита. Микротвердость исследованных стекол не зависит от содержания SiO_2 и составляет порядка 2.5 ГПа.

Ключевые слова: система $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$, двухфазные стекла, температура стеклования, плотность, молярный объем, микротвердость по Виккерсу

DOI: 10.31857/S0132665121060160

Данная работа является продолжением исследования фазового разделения, кристаллизации и физико-химических свойств стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ с различным содержанием SiO_2 , начатого в [1]. В качестве объектов изучения были выбраны стекла составов $6\text{Na}_2\text{O}\cdot x\text{B}_2\text{O}_3\cdot(86-x)\text{SiO}_2\cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$, где x меняется от 16 до 21 мол. %. Ранее была установлена возможность получения из двухфазного стекла с постоянным содержанием Na_2O – 6, Fe_2O_3 – 8 и SiO_2 – 70 мол. % магнетитсодержащего пористого стекла (ПС) – перспективной матрицы для создания материалов микроэлектроники [2]. Этим обусловлен выбор концентрации оксидов натрия и железа(III). Введение меньшего количества тугоплавкого кремнезема может способствовать уменьшению энергетических затрат при получении ПС.

Стекла были синтезированы традиционной варкой из шихты, исходными компонентами которой являлись 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. При расчете шихты учитывали поправку на улетучивание исходя из того, что на 1% содержания Na_2O потери составляют 0.032 мас. % [3, с. 132]. Синтез 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 . Далее стекломассу отливали на подогретую металлическую пластину, а затем помещали в муфельную печь для отжига (температура 510–550°C, длительность 5 мин). После чего печь выключали и блоки стекла остывали до комнатной температуры вместе с муфелем. После отжига стекла выдерживали при температуре 550°C в течение 8–144 ч для инициации процесса фазового разделения. Содержания компонентов в стеклах были определены с использованием методик аналитической химии: SiO_2 [4], B_2O_3 [5], Fe_2O_3 [6], FeO [7], Na_2O [8]. Составы стекол по анализу приведены в табл. 1, в левой части которой указано “валовое” (или суммарное) содержание железа, а в правой части – в пересчете на индивидуальные оксиды Fe_2O_3 и FeO . Для изучения микроструктуры исследуемых стекол использовали растровую электронную микроскопию (РЭМ) (Carl Zeiss NVision-40). Предварительно свежий скол образцов стекол протравливали в 3 М водном кипящем растворе HCl в течение 10 с. Затем на поверхность образцов с целью повышения эффективности стекания заряда с помощью магнетронного напыления (Emitech Mini Sputter Coater Quorum SC7620) нанесли тонкую металлическую пленку с использованием мишени из сплава золота/палладий. Рельеф анализировали с помощью детектора вторичных электронов, а распределение компонентов – детектора обратно рассеянных электронов в режиме контраста по среднему атомному номеру. При этом ускоряющее напряжение составляло 1 и 5 кВ.

Дилатометрические кривые снимали на кварцевом дилатометре-вискозиметре с малым измерительным усилием (0.05 Н) 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 $\pm(3–5)^\circ\text{C}$. Плотность (ρ) стекол определялась при комнатной температуре (22°C) методом гидростатического взвешивания в воде в качестве инертной жидкости, погрешность измерения ($\pm 0.005 \text{ г}/\text{см}^3$). Расчет молярного объема проводился по формуле [9, с. 19]:

$$V_m = \frac{\sum M_i \chi_i}{\rho},$$

где M_i – молярные массы оксидов, г; χ_i – молярные доли оксидов. Измерения микротвердости (H_v) проводили на образцах в виде полированных плоскопараллельных пластин толщиной 1 мм на приборе “Твердомер Виккерса HV-1000” с нагрузкой 100 гс (1 Н) при комнатной температуре, длительность нагружения составляла 15 с. Измерения всех образцов проводили в одинаковых условиях. Для определения погрешности измерения для каждого образца проводилось по 10 опытов. Величину H_v рассчитывали по формуле [10, с. 170]:

$$H_v = 1.854P/d^2,$$

где P – это нагрузка на пирамиду (Н), d – площадь боковой поверхности отпечатка (мм^2). Погрешность определения H_v составляет ± 0.3 ГПа.

Показано, что в процессе синтеза происходит частичное восстановление Fe_2O_3 до FeO (табл. 1). Доля FeO от общего количества железа изменяется с увеличением со-

Таблица 1. Составы исследованных стекол по анализу (мол. %)

Обозначение стекла*	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	FeO
Si55	55.96	30.15	6.38	7.51	55.57	29.94	6.34	6.77	1.36
Si60	60.55	25.62	6.38	7.45	60.26	25.49	6.34	6.89	1.02
Si65	65.56	20.55	6.42	7.47	65.17	20.42	6.38	6.83	1.20

* числа в обозначении стекла соответствуют содержанию SiO₂ по синтезу, мол. %.

держания SiO₂ и составляет 13–17%, что может быть связано с различной температурой синтеза стекол.

Установлено, что в процессе термообработки во всех исследованных стеклах формируется ликвационная структура с взаимопроникающими фазами (рис. 1а–г), что делает их пригодными для получения ПС путем химического травления в растворах минеральных кислот [11, с. 224]. На примере стекол, термообработанных при 550°C в течение 24 ч, показано, что по мере увеличения содержания SiO₂ диаметр ликвационных каналов уменьшается от ~40 до 15 нм. На фоне ликвационной структуры наблюдаются пустоты, образовавшиеся, вероятно, при травлении образцов раствором HCl. В стеклах с меньшим содержанием кремнезема (Si55) пустоты имеют прямоугольную форму (вероятно, кристаллов гематита) (рис. 1а). В стеклах с концентрацией SiO₂ больше 60 мол. % пустоты принимают форму четырехконечных “звезд” равномерно распределенных по объему стекла (рис. 1г). Такая форма характерна для шпинельных фаз в стекле, в частности для магнетита [12]. Результаты РЭМ согласуются с результатами рентгенофазового анализа (РФА) [1], согласно которым в исследованных стеклах кристаллизуются фазы оксида железа – магнетит (39-1346) (все стекла) и гематит (85-0987) (стекла Si55 и Si60). Для стекла Si55, термообработанного в течение 144 ч (рис. 1б) наблюдается нарушение связности двухкаркасной структуры, что обусловлено образованием в больших количествах в маловязкой фазе кристаллических фаз кремнезема (в частности тридимита) [1], что приводит к разрушению образцов.

Показано, что T_g всех стекол не изменяется при увеличении длительности тепловой обработки на порядок (от 8 до 24 и более ч) (рис. 2а), на основании чего с учетом литературных данных [11, с. 198], можно предположить, что сосуществующие фазы ликвирующего железосодержащего стекла достигли своих равновесных составов при температуре 550°C уже при минимальной выдержке – 8 ч. При увеличении длительности термообработки при 550°C до 144 ч для стекол Si55 и Si60 наблюдается уменьшение T_g примерно на 17°C, что превышает погрешность определения T_g . Согласно результатам рентгенофазового анализа [1], только при данной выдержке формируются кристаллические фазы кремнезема, что приводит к сдвигу состава остающейся аморфной части стекла в сторону уменьшения SiO₂, которое, как известно, понижает T_g (рис. 2а). Плотность исследованных стекол также достигает постоянных значений уже при выдержке 8 ч и не меняется вплоть до длительности термообработки 144 ч, при которой происходит повышение значений ρ на 0.01–0.05 г/см³, по всей видимости, из-за образования кристаллических фаз кремнезема.

В целом плотность железосодержащих стекол увеличивается от 2.410 до 2.466 г/см³ по мере роста молярного соотношения $K = [\text{SiO}_2]/[\text{B}_2\text{O}_3]$ (рис. 2б), что в среднем на 0.2 г/см³ превышает значения ρ для натриевоборосиликатных (НБС) стекол близких составов без добавок Fe₂O₃ [13–15]. При увеличении K молярный объем уменьшается, T_g возрастает, как и в трехкомпонентной НБС системе [15]. Микротвердость исследованных стекол не зависит от содержания SiO₂ и составляет порядка 2.5 ГПа (рис. 2б).

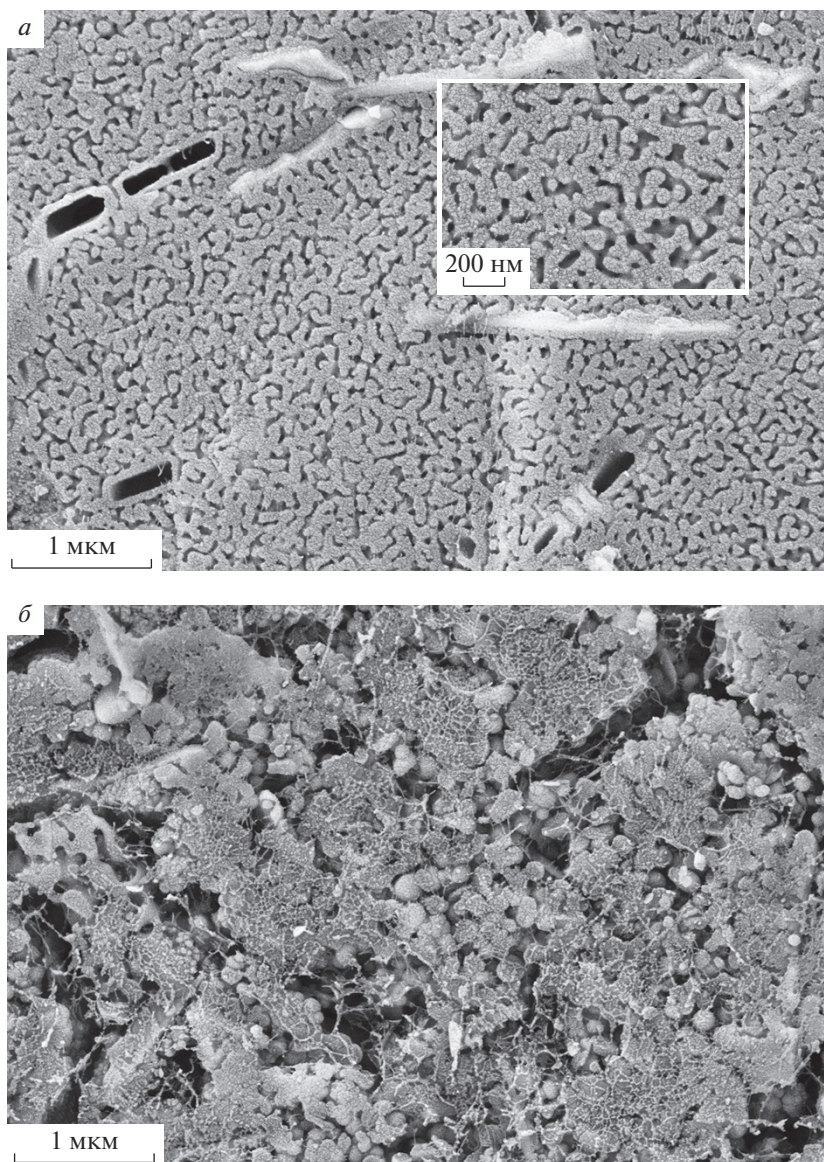


Рис. 1. Микрофотографии для стекол Si55 (а, б), Si60 (в) и Si65 (з), термообработанных при 550°C в течение 24 ч (а, в, з) и 144 ч (б).

На примере стекла Si60 и НБС стекла близкого состава (по синтезу, мол. %) $6\text{Na}_2\text{O}\cdot 34\text{B}_2\text{O}_3\cdot 60\text{SiO}_2$ [13] было показано, что введение Fe_2O_3 повышает плотность стекла на 0.3 г/см^3 , повышает температуру стеклования маловязкой фазы более чем на 30°C , а также дилатометрическую температуру начала деформации на 35°C . Диаметр ликвационных каналов при этом существенно не меняется и составляет около 32 нм. Наличие Fe_2O_3 также понижает H_v в ~ 1.5 раза ($3.75 \pm 0.18 \text{ ГПа}$ для стекла состава $6.5\text{Na}_2\text{O}\cdot 33.5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 60\text{SiO}_2$ (мол. %) по данным [15], против 2.7 ГПа для стекла Si60).

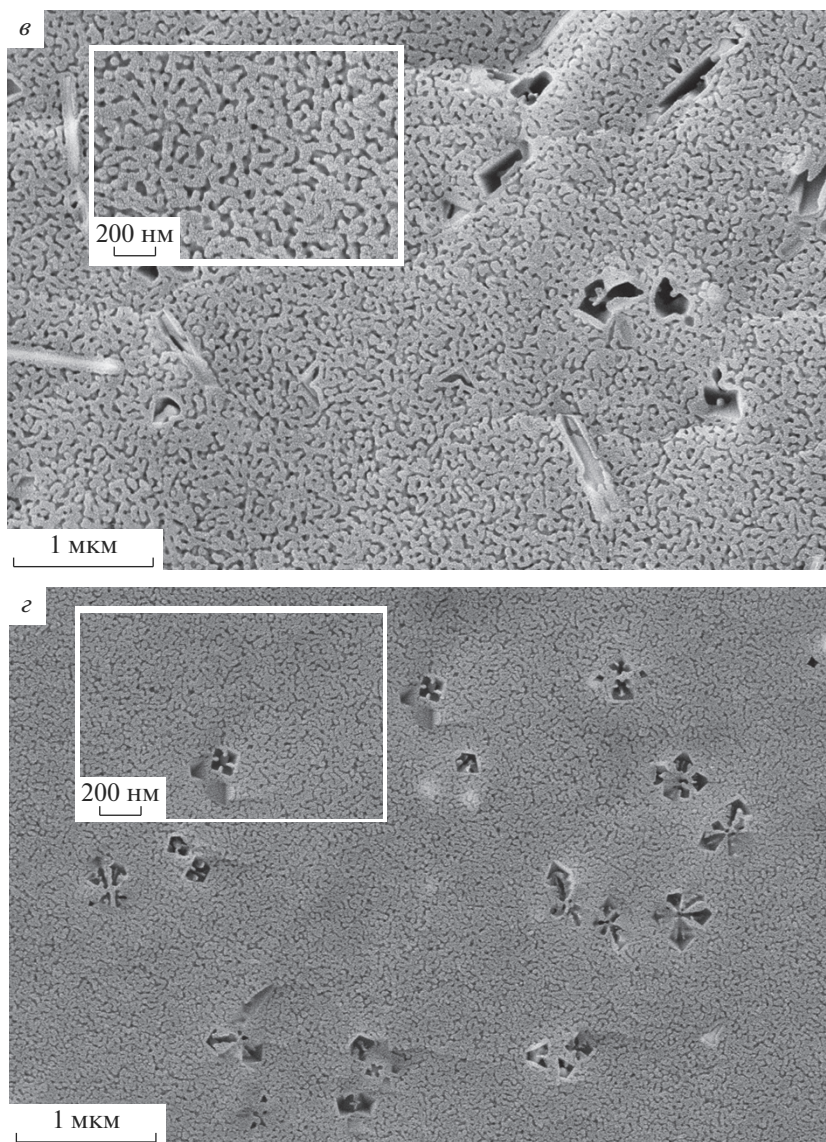


Рис. 1. Окончание

Установлено, что в процессе термообработки при 550°C в железосодержащих НБС стеклах формируется ликвационная структура с взаимопроникающими фазами. По мере увеличения содержания SiO_2 диаметр ликвационных каналов уменьшается. Показано, что сосуществующие фазы ликвирующего железосодержащего НБС стекла достигают своих равновесных составов после термообработки при 550°C в течение 8 ч. Полученные составы стекол могут быть рекомендованы для создания магнетитсодержащего пористого стекла.

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

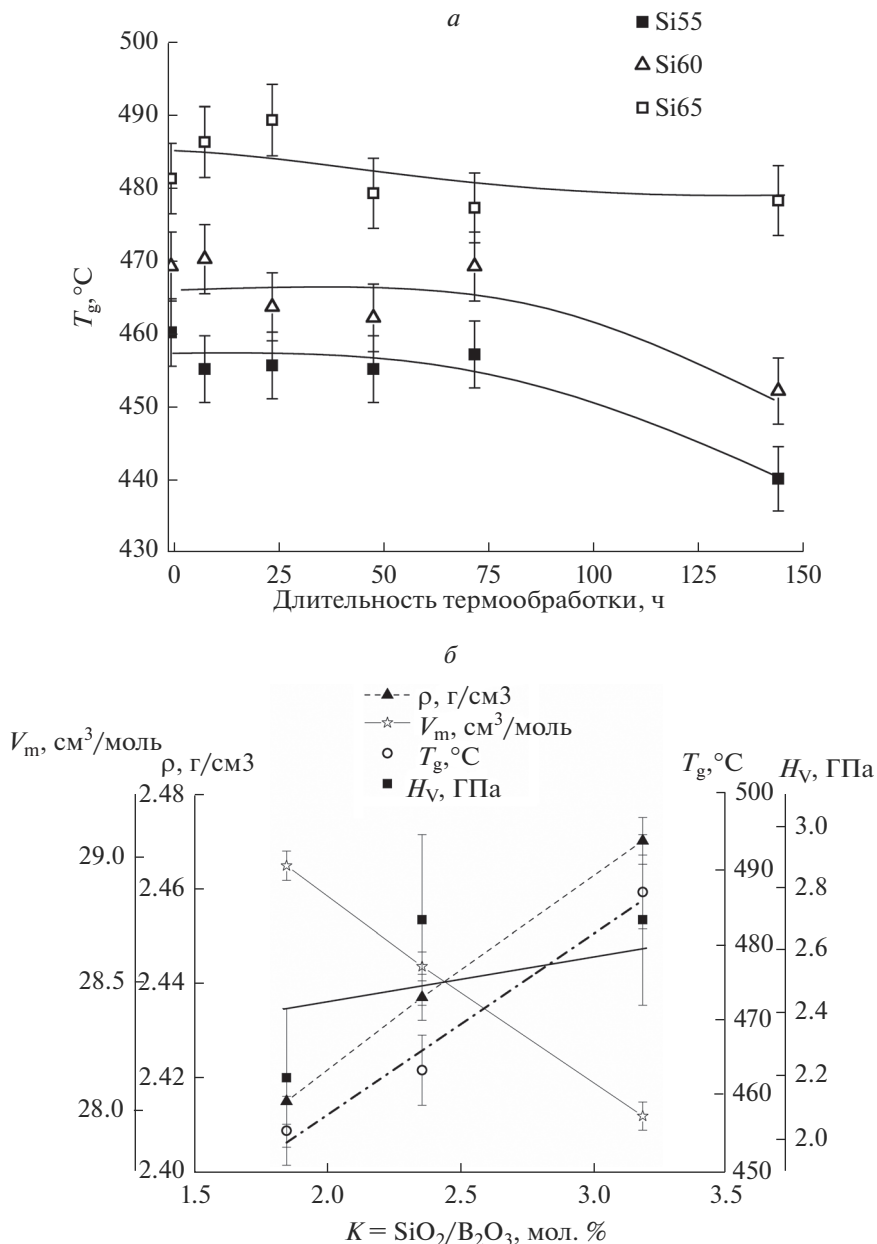


Рис. 2. Зависимости T_g (°C) от длительности термообработки (ч) для исследованных стекол (а); и физико-химических свойств T_g (°C), ρ (г/см³), V_m (см³/моль) H_v (ГПа) от молярного соотношения $K = [SiO_2]/[B_2O_3]$ (б).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Конон М.Ю., Полякова И.Г., Столяр С.В., Анфимова И.Н. Кристаллизация в стеклах системы $Na_2O-B_2O_3-SiO_2-Fe_2O_3$ с различным содержанием SiO_2 // Физика и химия стекла. 2020. Т. 46. № 6. С. 1–5.

2. *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.
3. Технология стекла / Под ред. Китайгородского И.И. М.: Государственное издательство литературы по строительным материалам, 1951. 767 с.
4. *Пирютко М.М., Бенедиктова Н.В., Корсак Л.Ф.* Усовершенствованный метод определения кремния в виде хинолин-кремне-молибденового комплекса // *Стекло и керамика*. 1981. № 8. С. 30–31.
5. *Пирютко М.М., Бенедиктова-Лодочникова Н.В.* Ускоренное титриметрическое определение бора в силикатах // *ЖАХ*. 1970. Т. 25. № 1. С. 136–141.
6. *Шваренбах Г., Флашка Г.* Комплексонометрическое титрование // М.-Л.: Химия, 1965. 360 с.
7. Химический анализ горных пород и минералов / Под ред. Н.П. Попова, И.А. Столяровой. М.: Недра, 1974. 248 с.
8. *Полуэкттов Н.С.* Методы анализа по фотометрии пламени. М.: Химия, 1967. 307 с.
9. *Аппен А.А.* Химия стекла. Л.: Химия, 1970. 351 с.
10. *Павлушкин Н.М., Сентюрин Г.Г., Ходаковская Р.Я.* Практикум по технологии стекла и ситаллов. Изд. 2-е. М.: Изд. литературы по строительству, 1970. 512 с.
11. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение / Под ред. Варшала Б.Г. – Л.: Наука, 1991. 276 с.
12. *Konon M., Polyakova I., Stolyar S., Simonenko N., Simonenko T., Zolotov N., Semenova E., Antropova T.* Mössbauer spectroscopy, XRPD and SEM study of iron-containing $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses // *Journal of the American Ceramic Society*. 2021. V. 104. P. 3149–3157.
13. *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. – Санкт-Петербург, 2016. 139 с.
14. База данных SciGlass. The Glass Property Information System. Version 7.11 © ITC. Inc. 1998–2013.
15. *Limbach R., Winterstein-Beckmann A., Dellith J., Möncke D., Wondraczek L.* Plasticity, crack initiation and defect resistance in alkali-borosilicate glasses: From normal to anomalous behavior // *J. Non-Crystalline Solids*. 2015. V. 417–418. P. 15–27.