

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового
Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова
Российской академии наук

На правах рукописи

Конон Марина Юрьевна

Фазовое разделение и физико-химические свойства стекол системы

$\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$

02.00.04 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, доцент

Антропова Татьяна Викторовна

Санкт-Петербург – 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

| | |
|---|-----------|
| ВВЕДЕНИЕ | 4 |
| ГЛАВА 1. Обзор литературы | 9 |
| 1.1 Двухфазные стекла | 9 |
| 1.1.1. Общие представления о ликвации в щелочноборосиликатных стеклах | 9 |
| 1.1.2. Двухфазные стекла в натриевоборосиликатной системе | 12 |
| 1.1.3. Физико-химические свойства натриевоборосиликатных стекол | 14 |
| 1.1.3.1. Дилатометрические характеристики | 14 |
| 1.1.3.2. Электрические свойства | 17 |
| 1.1.3.3. Химическая устойчивость. Получение пористых стекол и кварцоидных стекол на основе двухфазных натриевоборосиликатных стекол | 19 |
| 1.2 Железосодержащие стекла | 24 |
| 1.2.1. Влияние оксидов железа на ликвацию и кристаллизацию стекол | 24 |
| 1.2.2. Свойства железосодержащих стекол | 28 |
| 1.2.2.1. Влияние железа на дилатометрические характеристики стекол | 28 |
| 1.2.2.2. Влияние железа на электрические свойства стекол | 30 |
| 1.2.2.3. Влияние железа на химическую устойчивость стекол | 33 |
| 1.3. Железосодержащие натриевоборосиликатные стекла. Структура, свойства, применение | 34 |
| Заключение по главе 1 | 46 |
| ГЛАВА 2. Объекты исследования и методики эксперимента | 47 |
| 2.1. Объекты | 47 |
| 2.2. Методы | 49 |
| 2.2.1. Методы химического анализа | 49 |
| 2.2.2. Методы исследования структуры | 49 |
| 2.2.3. Метод дилатометрии | 50 |
| 2.2.3.1. Определение характеристических дилатометрических температур двухфазных стекол | 50 |
| 2.2.3.2. Исследование усадки пористых стекол | 50 |

| | |
|--|------------|
| 2.2.3.3. Исследование вязкости кварцoidных стекол и однофазных стекол | 50 |
| 2.2.4. Метод изучения электрических свойств двухфазных стекол | 51 |
| 2.2.5. Методы определения химической устойчивости двухфазных стекол | 51 |
| ГЛАВА 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение | 53 |
| 3.1 Стекла серии 1 состава $8\text{Na}_2\text{O} \cdot (22-x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{SiO}_2 \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3$, где $x = (0.3 \div 10)$ мол. % | 53 |
| 3.1.1. Структура и свойства | 53 |
| 3.1.2. Химическая устойчивость, получение пористых стекол | 71 |
| 3.1.3. Усадка пористых стекол и вязкость кварцoidных стекол на их основе | 77 |
| 3.2. Стекла серии 2 состава $(8-x)\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 22\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{SiO}_2$, где $x = (2 \div 6)$ мол. % | 79 |
| 3.2.1. Структура и свойства | 79 |
| 3.2.2. Химическая устойчивость, получение пористых стекол | 90 |
| 3.3. Стекла серии 3 состава $(16-x)\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{SiO}_2$, где $x = (2 \div 10)$ мол. %. Структура и свойства | 93 |
| 3.4. Области ликвации на диаграмме состояния четырехкомпонентных систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ | 102 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ (Основные результаты) | 114 |
| Перечень сокращений | 116 |
| Список цитированной литературы | 117 |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы работы обусловлена тем, что железосодержащие натриевоборосиликатные (ЖНБС) стекла различных составов перспективны для создания широкого круга современных материалов, например, полупроводниковых волокон [1], стеклянных эмалей [2], матриц для захоронения радиоактивных отходов [3], материалов для медицины и строительной промышленности [4], а также магнитооптических компонентов устройств, основанных на использовании эффекта Фарадея [5]. Некоторые составы стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ показали свою пригодность для получения из них пористых магнитных матриц, как базовой составляющей композитных материалов – мультиферроиков [6]. Для многих из перечисленных направлений сведения о наличии фазового разделения в этих стеклах и об их ликвационной структуре являются принципиально важными. Однако, ввиду отсутствия в литературе информации о диаграмме метастабильной ликвации четырехкомпонентной системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$, научно-обоснованное управление структурой и свойствами материалов на базе двухфазных стекол крайне затруднительно без длительных и энергозатратных поисковых исследований.

Степень разработанности тематики. Свойства стекол и области ликвации в базовой натриевоборосиликатной (НБС) системе изучены довольно хорошо [5]. Показано, что одновременное исследование температур начала деформации ($T_{\text{н.д.}}$) и стеклования (T_g) методом дилатометрии может быть успешно использовано для установления факта наличия или отсутствия фазового разделения в НБС стеклах [7]. В то время как сведения о диаграмме состояния четырехкомпонентной ЖНБС системы ограничены и не имеют систематического характера. ЖНБС система исследуется в основном в диапазоне составов с большим содержанием железа (около 25 мол. %) и малым содержанием SiO_2 (20 ÷ 40 мол. %) [1, 4], так как подобные составы перспективны для применения в медицине и промышленности. Также изучаются составы с большим количеством дополнительных компонентов, имитирующих радиоактивные отходы [3]. Были предприняты попытки определить координационное состояние катионов железа в ЖНБС стеклах с содержанием SiO_2 в диапазоне 30 ÷ 50 мол. % [8]. В стеклах ЖНБС системы с более высоким содержанием SiO_2 ранее были синтезированы стекла только сложных составов с большим количеством добавок, содержащие оксиды железа в диапазоне от 15 до 25 мас. % (от 6.5 до 11.5 мол. %) и кремния 50 ÷ 60 мас. % (60 ÷ 71 мол. %) [9]. В стеклах этих составов, подвергнутых тепловой обработке, было обнаружено фазовое разделение, что обусловило возможность получения из них магнитных пористых стекол. При этом следует иметь в виду, что в стеклах сложного состава, где каждый дополнительный

компонент оказывает свое влияние, затруднительно говорить о зависимости структуры и свойств конкретно от содержания Fe_2O_3 .

В [6, 10] были синтезированы ЖНБС стекла трех составов, близких к изученным в работе [9], но без добавок. Эти стекла были исследованы нами методами дилатометрии. Полученные результаты проанализированы с учетом данных просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгенофазового анализа (РФА), согласно которым в процессе синтеза и последующей термообработки происходит формирование двухфазной структуры и образование кристаллической фазы магнетита [6]. Из данных по электропроводности этих стекол [11] был сделан вывод о том, что в основном для них наблюдается ионный тип проводимости и в одном случае – смешанный ионно-электронный. Исследование химической устойчивости этих стекол в растворах минеральных кислот и щелочей показало, что некоторые составы пригодны к сквозному травлению с получением железосодержащего пористого стекла (ПС) [6].

Анализ литературы показывает, что исследование структуры и свойств стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ является важной и актуальной научной задачей. Однако, несмотря на перспективность ликвидующих ЖНБС стекол для практических целей, сведения о работах по изучению их физико-химических свойств и фазового разделения в этой четырехкомпонентной системе в литературе крайне ограничены. Данные о структуре и свойствах для таких стекол с последовательной заменой Na_2O и B_2O_3 на Fe_2O_3 отрывочны. Оценка связи дилатометрических характеристик с морфологией ликвационных фаз в четырехкомпонентной системе не проводилась. Информации о диаграмме ликвации системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ в известной литературе не обнаружено.

Цель диссертационной работы заключалась в исследовании фазового разделения в стеклообразующей системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ путем изучения физико-химических свойств НБС стекол, модифицированных введением Fe_2O_3 в количестве от 0.3 до 10 мол. %, и морфологии ликвационных фаз в зависимости от тепловой обработки указанных стекол в интервале температур 550-700 °С.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие **задачи**:

1. Синтезировать стекла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$, составы которых лежат на разрезе 70 мол. % SiO_2 и содержат (2÷14) Na_2O , (12÷22) B_2O_3 и (0.3÷10) Fe_2O_3 .
2. Выявить влияние содержания Fe_2O_3 и тепловой обработки стекол на их физико-химические свойства (дилатометрические характеристические температуры $T_{\text{н.д}}$ и $T_{\text{г}}$, электропроводность, химическую устойчивость, вязкость).
3. Установить типы ликвационной структуры, а также кристаллические фазы, формирующиеся в синтезированных стеклах в зависимости от состава стекол и режимов

тепловой обработки, на основании данных, полученных методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа.

4. Оценить возможность использования разности величин $T_{н.д.}$ и T_g в качестве критерия наличия фазового разделения в четырехкомпонентных системах на примере систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$;
5. Очертить границы области ликвации в указанных системах для температуры 550 °С.
6. В пределах очерченной области ликвации в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ установить составы стекол, пригодные для получения пористых стекол. Исследовать влияние содержания железа в ЖНБС стекле на усадку полученных пористых стекол в процессе спекания и вязкость кварцовидных стекол, образующихся в результате спекания пористых стекол до схлопывания пор.

Научная новизна работы состоит в следующем:

Впервые исследовано влияние состава (содержание Fe_2O_3 , молярное соотношение $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$) и тепловой обработки на физико-химические свойства (дилатометрические характеристические температуры, электропроводность, химическую устойчивость, вязкость) стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ синтезированных составов.

Впервые очерчена граница области ликвации в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ в разрезе 70 мол. % SiO_2 для температуры 550 °С, а также определены типы ликвационных структур и кристаллические фазы, формирующиеся в этих стеклах.

Впервые проведено систематическое исследование связи характеристических дилатометрических температур T_g и $T_{н.д.}$ с морфологией ликвационных фаз для четырехкомпонентных систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

Практическая значимость. Найденные закономерности дают возможность определять наличие или отсутствие фазового разделения в стеклах, не проводя трудоемких исследований методом ПЭМ, а оценивая интервал $\Delta T = (T_{н.д.} - T_g)$. Используя построенную область ликвации на диаграмме состояния четырехкомпонентной системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$, можно прогнозировать составы стекол, пригодных для создания пористых стекол. Полученная информация о границах области ликвации, а также температурах стеклования и составах пористых стекол, является необходимой основой для дальнейшего построения положения конодных плоскостей на диаграмме состояния четырехкомпонентной системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Защищаемые положения.

1. Впервые определены границы области ликвации при температуре 550 °С в четырехкомпонентной стеклообразующей системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ на примере стекол, составы которых лежат на разрезе 70 мол. % SiO_2 и содержат (мол. %) (2÷10)

Na_2O , (12÷22) B_2O_3 и (0.3÷10) Fe_2O_3 . Доказано, что ликвация в стеклах этой системы обнаруживается вплоть до 10 мол. % Fe_2O_3 .

2. Железосодержащие натриевоборосиликатные стекла составов (мол. %) $8\text{Na}_2\text{O}-(21.70\div 18)\text{B}_2\text{O}_3-70\text{SiO}_2-(0.3\div 4)\text{Fe}_2\text{O}_3$ и $6\text{Na}_2\text{O}\cdot 22\text{B}_2\text{O}_3\cdot 70\text{SiO}_2\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ пригодны для получения пористых стекол с наноразмерными порами. Кварцоидные стекла, полученные в результате спекания пористых стекол из двухфазных стекол составов $8\text{Na}_2\text{O}-(21.70\div 18)\text{B}_2\text{O}_3-70\text{SiO}_2-(0.3\div 4)\text{Fe}_2\text{O}_3$, обладают более высокой вязкостью по сравнению с кварцоидным стеклом на базе стекла близкого состава без добавок железа.
3. В железосодержащих натриевоборосиликатных стеклах составов (по синтезу, мол. %) $(2\div 14)\text{Na}_2\text{O}-(12\div 22)\text{B}_2\text{O}_3-70\text{SiO}_2-(0.3\div 10)\text{Fe}_2\text{O}_3$, термообработанных при температурах 550, 650 и 700 °С, преобладающим является ионный тип проводимости.

Достоверность полученных данных основана на применении известных физико-химических методов исследований, корректном использовании современного научного оборудования, воспроизводимости результатов.

Личный вклад автора. В диссертации представлены результаты работы, выполненной лично автором в лаборатории физической химии стекла (ЛФХС) ИХС РАН в период с 2012 по 2016 г. Автором проведен литературный поиск; планирование эксперимента; синтез двухфазных стекол; подготовка образцов и их исследование методом дилатометрии; измерение их электрических свойств; исследование химической устойчивости в растворах HCl , в результате которого были получены пористые стекла; получение кварцоидных стекол в результате спекания пористых стекол; обработка результатов и подготовка всех публикаций. Научный руководитель д.х.н. зав. лаб. ЛФХС Т.В. Антропова участвовала в постановке основных задач работы и обсуждении результатов. В руководстве работой принимал участие к.х.н. в.н.с. ЛФХС С. В. Столяр в части измерений дилатометрических характеристик и электрических свойств.

Апробация работы и публикации. Результаты работы доложены на международных, российских и молодежных конференциях в ряде устных и стендовых докладов: XI Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев» (2013, Санкт-Петербург); II Всероссийской научной конференции с международным участием «Байкальский материаловедческий форум» (2015, г. Улан-Удэ); Российской конференции с международным участием «Стекло: наука и практика» (Санкт-Петербург, 2013); XI и XII Российских ежегодных конференций молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (2014, 2015, Москва); 6th FEZA Conference “Porous systems: From Novel Materials to Sustainable Solutions”, (Leipzig, Germany, 2014); V Научно - техническая конференции студентов, аспирантов, молодых ученых «НЕДЕЛЯ НАУКИ – 2015 технологии XXI века», (Санкт-Петербург, 2015); Региональной

конференции «Инновационно – технологическое сотрудничество в области химии для развития Северо – Западного Региона России» (Санкт-Петербург, 2015); Форуме «Дни науки. Санкт-Петербург 2015. Новые материалы», (Санкт-Петербург, 2015); молодежных конференциях ИХС РАН (2010, 2011, 2013, 2014, СПб); научной конференции «Неорганическая химия — фундаментальная основа в материаловедении керамических, стеклообразных и композиционных материалов», посвященной 80-летию Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (Санкт-Петербург, 2016); 24th International Congress on Glass, (Shanghai, China, 2016); The 7th International Conference on Silicate Materials "BaltSilica 2016", (Kaunas, Lithuania, 2016) тезисы всех докладов опубликованы. По теме диссертации автором лично и в соавторстве опубликовано 22 научные работы, включая 5 статей в рецензируемых журналах, из которых 4 статьи в журналах перечня ВАК, тезисы 17 докладов на научных конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы (глава 1), описания экспериментальных методик (глава 2), изложения основных результатов исследования (глава 3), выводов, списка цитируемой литературы (270 наименований). Общий объем работы составляет 139 страниц, в том числе 47 рисунков и 26 таблиц.

ГЛАВА 1. Обзор литературы

1.1. Двухфазные стекла

1.1.1. Общие понятия о ликвации в щелочноборосиликатных стеклах

Современные представления о метастабильной ликвации систематизированы в [5,12] со ссылками на оригинальные работы. В соответствии с этими представлениями, ликвация – (жидкостное фазовое разделение, жидкостная несмешиваемость) – это процесс разделения однородной вначале жидкости на две жидкости, имеющие четкую границу раздела [12, с.115].

Ликвацию при температуре ликвидуса и выше называют стабильной, ниже температуры ликвидуса – метастабильной. Следует отметить, что с точки зрения общих законов фазового разделения между стабильной и метастабильной ликвацией нет особой разницы. Однако решающим отличием метастабильных процессов является то, что они идут в условиях повышенных вязкостей как исходных расплавов, так и обеих образующихся фаз, то есть медленно. В результате оказывается возможным создавать двухфазные стекла – твердые аморфные вещества, образующиеся при температурах ниже интервала стеклования в результате глубокого охлаждения расплавов со скоростями, при которых эти вещества не успевают закристаллизоваться (в этом температурном интервале состояние вещества термодинамически нестабильно, но кинетически устойчиво заморожено) и состоящие из двух стеклообразных фаз. [5, с.13-15; 13, с. 288]

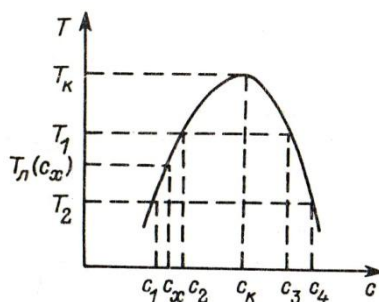


Рисунок 1 – Схематическое изображение купола ликвации [5].

При нанесении на диаграмме «температура – концентрация» двухкомпонентной системы (рисунок 1) для каждого ряда температур составов сосуществующих фаз и соединении их плавной линией, будет получена некоторая область, ограниченная так называемой бинодальной кривой. Жидкость, брутто-состав и температура которой описываются точкой, лежащей внутри купола, будет стремиться к разделению на две фазы с составами, определяемыми точками

пересечения соответствующей изотермы с границами купола (рисунок 1). Такой купол называют куполом ликвации или куполом жидкостной несмешиваемости.

Отсюда следует, что в заданной двухкомпонентной системе все брутто-составы жидкости, располагающиеся при заданной температуре внутри купола ликвации, разделяются на одни и те же сосуществующие фазы. За пределами купола жидкости в равновесном состоянии всегда однофазны. При изменении температуры составы сосуществующих фаз, на которые делится склонная к фазовому разделению жидкость, изменяются. В подавляющем большинстве случаев рост температуры приводит к сближению составов сосуществующих фаз, что также демонстрирует рисунок 1. Для каждого состава может быть установлена так называемая температура ликвации $T_{л}$, которая определяется пересечением вертикали, отвечающей соответствующему брутто-составу, и купола ликвации. При $T_{л}$ и выше равновесная жидкость заданного состава однофазна. [5, с .18].

Представления, применимые к двухкомпонентным системам, в большей части относятся и к трехкомпонентным системам. Однако при переходе от двухкомпонентных к трехкомпонентным системам следует учитывать, что помимо двухфазного разделения, при котором в равновесном расплаве сосуществуют две жидкие фазы, в трехкомпонентной системе может в принципе иметь место и трехфазное разделение. В последнем случае минимум свободной энергии жидкости достигается при ее разделении на три имеющие различный состав фазы. Трехфазная жидкостная несмешиваемость – реальное явление, но наблюдается в природе относительно редко [5, с .20].

Среди всех трехкомпонентных ликвирующих оксидных систем боросиликатные системы с одним оксидом-модификатором являются в целом наиболее изученными, наиболее сложными с точки зрения, как особенностей куполов ликвации, так и их интерпретации и имеющими наибольшее практическое значение.

При рассмотрении влияния размера иона щелочного металла на ликвацию в системах $R_2O-B_2O_3-SiO_2$ (рисунок 2), видно, что при переходе от Li_2O к Cs_2O склонность к фазовому разделению непрерывно снижается. В то же время форма всех куполов ликвации оказывается подобной и при увеличении радиуса катиона просматривается тенденция приближения максимума купола ликвации к борокремнеземной стороне. [5, с .134].

Наиболее подробно изученной из ликвирующих щелочноборосиликатных (ЩБС) систем является натриевоборосиликатная (НБС) система. Введение в двухкомпонентные борокремнеземные стекла (в которых бор находится в тройной координации) оксида натрия, вызывающее образование тетраэдрических натриевоборатных комплексов, приводит к резкому усилению фазового разделения.

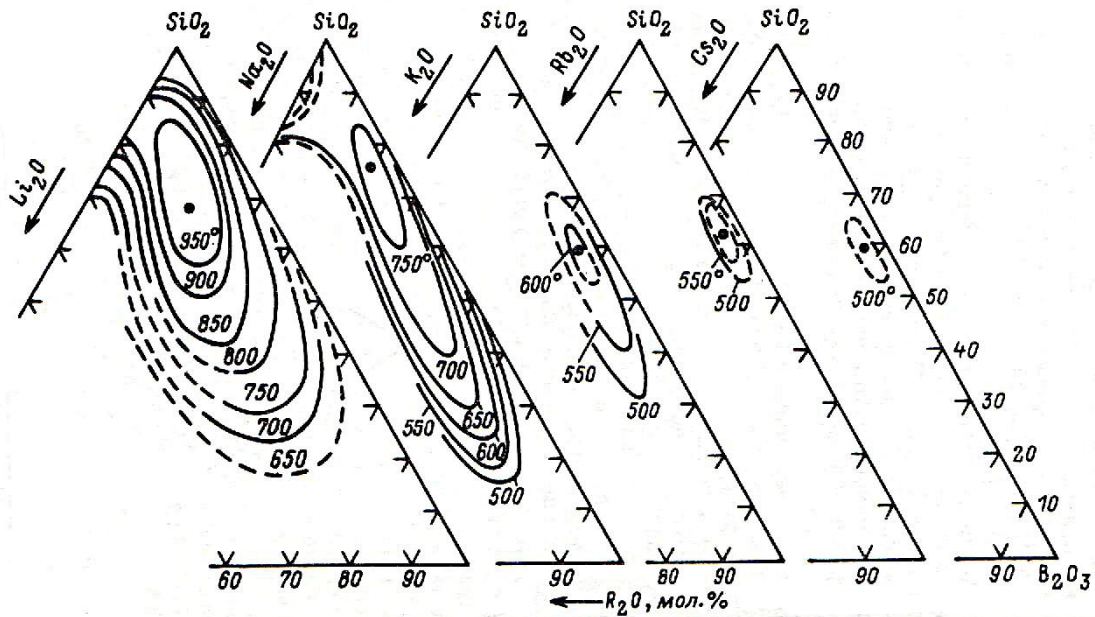


Рисунок 2 – Области метастабильной несмешиваемости в системах $R_2O-B_2O_3-SiO_2$ [5, с.133]. Черные точки – критические составы.

В НБС стеклах при содержании SiO_2 70 мол. % «реакция» образования натриевоборокислородного комплекса, как и в случае натриевоалюмоокислородного, идет до конца. Несмешиваемость в системе вызывается несовместимостью кремнекислородных тетраэдров с борокислородными треугольниками, а введение оксида щелочного металла приводит лишь к «выявлению» этой несовместимости. С этой точки зрения становится понятным, почему введение в боркремнеземное стекло небольших количеств оксидов калия и даже цезия приводит к появлению несмешиваемости, в то время как введение этих оксидов, например, в натриевосиликатное стекло резко снижает его $T_{л.}$ В то же время гомогенизирующая способность щелочноборатных комплексов увеличивается по мере роста размера щелочного иона – ликвационная область около боркремнеземной стороны концентрационного треугольника становится при этом все более узкой [12, с.137-138].

Влияние состава и условий термообработки на взаимное расположение фазовых образований (далее будут использоваться термины «фазовая структура» или «структура двухфазного расплава» (стекла)) является сложным и разнообразным. Однако для решения очень многих практических вопросов определяющее значение имеют не детали фазовой структуры, а лишь основная характеристика распределения фаз в веществе. Каждая фаза может иметь две основные формы такого распределения. Она может состоять из замкнутых образований, располагающихся в матрице, представляющей собой вторую фазу. Эти замкнутые образования очень часто имеют сферическую форму, и их обычно называют каплями.

Соответствующая фазовая структура называется капельной. Второй формой распределения фазы в веществе является непрерывное распределение. Если одна фаза находится в каплях, то вторая должна быть обязательно непрерывна. Но во многих случаях непрерывными оказываются сразу обе фазы. Такие структуры в литературе называются «лабиринтными», «червеобразными», «с взаимно проникающими фазами», «двухкаркасными» (рисунок 3).

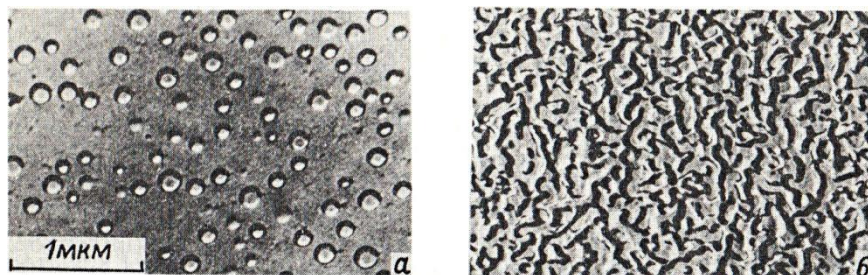


Рисунок 3 – Типичные примеры капельной (а) и двухкаркасной (б) структур двухфазных стекол [5, с. 52]

Большое влияние на характер образующейся фазовой структуры должно оказывать соотношение объемов фаз. Если относительный объем, занимаемый одной из фаз, невелик – не превышает 15-20 %, то такая фаза практически всегда оказывается в форме капель. Чем ближе относительный объем каждой из фаз к 50 %, тем больше вероятность образования двухкаркасной структуры [5, с. 52; 13].

1.1.2. Двухфазные стекла в натриевоборосиликатной системе

Изучение двухфазных стекол НБС системы является актуальной задачей ввиду их большой практической значимости. Тройная система $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ формирует основу для ряда стекол технологического назначения, таких как оптические стекла, эмали, уплотнительные материалы, химически стойкие фармацевтические контейнеры и трубки, жаропрочная посуда, материалы для захоронения ядерных отходов, пористые стекла, матрицы для стеклокерамических композитов и стекла электронной промышленности [5 с. 215; 14–17].

Современные представления и теоретические основы метастабильной ликвации в НБС стеклах обобщены и достаточно подробно изложены в [5, 12, 18, 19]. В настоящее время область метастабильной ликвации в НБС системе уже довольно хорошо изучена: определены ее

границы [20, 21], получены надежные данные по кинетике фазового разделения (см., например, [22]), достоверно определены направления конод [23, 24] (рисунок 4).

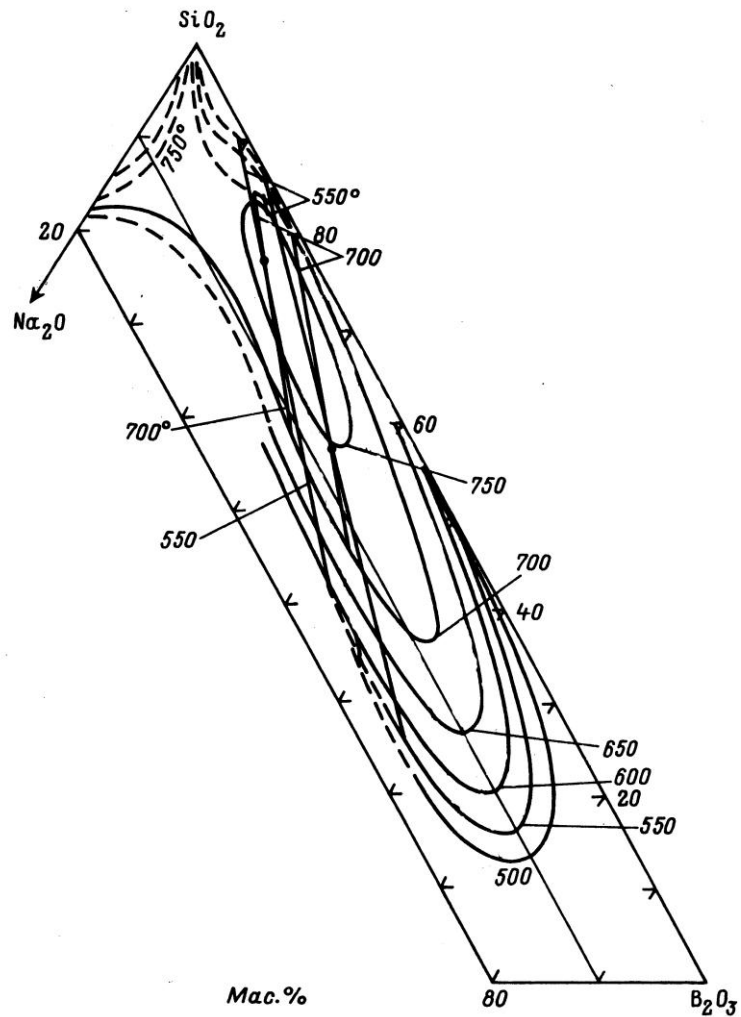


Рисунок 4 – Диаграмма ликвации в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. [5, с. 158] Изотермические сечения купола ликвации по данным [20]. Направления конод по данным [23].

Из трех ограничивающих тройную диаграмму бинарных систем только в одной из них, натриевосиликатной, установлено наличие метастабильного фазового разделения [5]. Купол несмешиваемости тройной системы прилегает к этой двойной системе. В части диаграммы, прилежащей к вершине SiO_2 , ориентирами, позволяющими оценить расположение изотерм, являются разрез купола ликвации трехкомпонентной системы по линии $\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$, выполненный Рокетом и Фостером [21], а также данные по высококремнеземной части купола несмешиваемости в натриевосиликатной системе [20, 25, 26]. В [25–28] было показано существование нижней границы несмешиваемости в НБС системе.

1.1.3. Физико-химические свойства натриевоборосиликатных стекол

Эффективным и информативным способом изучения фазовой структуры ликвидированных расплавов и стекол является изучение их структурно-чувствительных свойств (реологические, электрические, диффузионные свойства, химическая устойчивость [29]). Эти свойства определяются характером распределения фаз в двухфазном стекле. При переходе от непрерывной структуры к капельной значения этих свойств снижаются вплоть до значений, характерных для второй, теперь матричной, фазы. Поскольку структурно-чувствительные свойства сильно зависят от состава, а различие составов сосуществующих фаз в большинстве случаев значительно, то при переходе от одной фазовой структуры к другой происходит резкое изменение свойств [5]. Например, переход проводящей, высоковязкой или химически нестойкой фазы от капельного распределения к непрерывному сопровождается резким ростом соответственно электропроводности, вязкости и скорости химического разрушения.

Для успешного получения полной и адекватной информации о физико-химических свойствах, фазовом составе и структуре стекла (особенно, многокомпонентного) целесообразно использование таких физических методов, как электронная микроскопия и рентгенофазовый анализ одновременно с изучением структурно-чувствительных свойств стекла, например, температуры стеклования и химической устойчивости [30].

В данном разделе мы ограничимся общими закономерностями, наблюдающимися в базовой НБС системе при изучении ее свойств теми методами, которые были использованы автором в ходе выполнения экспериментальных исследований стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$. Более подробное описание конкретных методик, использованных в диссертационной работе, приведено в разделе 2.2.

1.1.3.1. Дилатометрические характеристики

Метод дилатометрии широко используется для определения важных характеристических параметров стекла, таких как термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР), температура стеклования (T_g) и температура начала деформации ($T_{н.д.}$). В дилатометрах различных модификаций в режиме нагревания и/или охлаждения снимается кривая изменения относительного удлинения образца по сравнению с его начальными размерами в зависимости

от температуры, так называемая dilatометрическая кривая [31]. Значение T_g соответствует точке пересечения продолжения прямых, аппроксимирующих близкие к линейным участки выше и ниже интервала стеклования [32]. $T_{н.д.}$ – это характеристическая температура, определяемая по максимуму dilatометрической кривой, при которой скорость увеличения длины образца в результате его расширения оказывается равной скорости вязкой деформации образца, вызванной действием сжимающих усилий, определяемых конструкцией dilatометра. На значение $T_{н.д.}$ могут оказывать влияние такие факторы как величина ТКЛР стекла в области температур, близких к $T_{н.д.}$, скорость нагрева образца, вязкость стекла, удельное давление на образец, а также соотношение сечения и высоты образца и форма образца. Средние значения вязкостей стекол, отвечающих $T_{н.д.}$, ориентировочно лежат в пределах 10^{10} – 10^{11} П [31]. Кроме того dilatометрия является очень чувствительным методом исследования, позволяющим обнаружить структурные изменения, связанные с фазовым разделением стекла на первой стадии тепловой обработки, а также с процессами выделения и перекристаллизации основных кристаллических фаз [33]. Так, например, для стекол, закристаллизованных в различной степени, выделялись различные модификации кремнезема [34]. В этом случае на кривых расширения при температурах превращения кристобалита и тридимита появлялись скачки. Таким образом, расширение закристаллизованного стекла протекает отлично от расширения обычного стекла. Наличие кристаллов в стекле приводит к появлению скачков на кривых расширения.

Необходимо отметить, что для двухфазных стекол характерно наличие двух значений T_g из-за одновременного присутствия легкоплавкой и тугоплавкой фаз. На стандартных dilatометрах кривую расширения можно снимать лишь до температур, отвечающих вязкости образцов 10^{11} – 10^{10} П. По этой причине с помощью dilatометра обычно определяют T_{g1} легкоплавкой фазы, а T_{g2} тугоплавкой фазы можно определить лишь в тех стеклах, в которых эта фаза образует непрерывный каркас [35]. В этом отношении предпочтительнее определение T_g по температурной зависимости теплоемкости с использованием ДСК, либо методом ДТА [5]. Для стекол однофазных или таких двухфазных, у которых высоковязкая фаза образует замкнутые области, значения T_{g1} и T_{13} (температуры при которой логарифм вязкости равен 13) должны быть близкими. Для двухфазных стекол с непрерывной высоковязкой фазой T_{g1} должна быть значительно ниже, чем T_{13} . В то же время, если удастся обнаружить также и T_{g2} – она должна быть близка к T_{13} .

Следует помнить, что температура стеклования не является однозначной характеристикой стеклообразного вещества и зависит не только от температурного режима ее определения, но и от тепловой истории образца (см., например, [23]). «Стандартной» можно назвать величину T_g , которую измеряют при нагревании со скоростью 3 К/мин образца,

предварительно охлажденного от температуры начала деформации с той же скоростью [32]. Увеличение скорости нагревания образца приводит к увеличению значений T_g [36]. Однако для температур стеклования, полученных самыми различными способами, характерны общие закономерности (при условии, что в одной серии измерений условия определения T_g соблюдаются строго одинаковыми) [5].

Дилатометрическому исследованию НБС стекол, как в области, так и за областью ликвации посвящен ряд работ [31, 37–41]. Например, в [40] по результатам дилатометрических измерений НБС стекол определены характеристические температуры (T_g и $T_{н.д}$) для 174 составов, содержащих (мол. %) 5÷40 Na_2O , 3÷50 B_2O_3 и 33÷85 SiO_2 . Показано, что в исследованной части НБС системы наименьшие значения характеристических температур имеют стекла с 40 % Na_2O , наибольшие – многокремнеземные стекла. Также автор [40] отмечает, что для ликвирующих стекол погрешности определения характеристических температур более значительны, чем для однофазных. При увеличении содержания Na_2O в НБС стеклах в разрезе 70 мол. % SiO_2 значение T_g сначала растут, достигая максимума при отношении $Na_2O/B_2O_3 = 1$. При дальнейшем росте количества Na_2O температура стеклования понижается [39].

В работе [7] на основании большого количества экспериментальных данных сделано заключение о том, при неявно выраженном втором интервале стеклования о фазовом разделении в НБС стеклах можно косвенно судить по величине температурного интервала между $T_{н.д}$ и T_g (ΔT). В случае двухфазного стекла, у которого высоковязкая фаза образует сплошной каркас (характер распределения маловязкой фазы в этом случае не имеет значения), вязкость стекла должна определяться вязкостью высоковязкой фазы, а температура стеклования – вязкостью маловязкой фазы. Хорошо известно, что $T_{н.д}$ – дилатометрическая температура начала деформации под нагрузкой – близка к температуре T_{11} . У обычных стекол разность $T_{н.д} - T_g$ лежит, как правило, в пределах 40–60 °С. У двухфазных стекол с высоковязким каркасом T_{13} значительно превышает T_g . В то же время $T_{н.д}$ обычно соответствует температурам, при которых вязкость лежит в пределах 10^{11} – 10^{12} П. Поэтому у двухфазных стекол с высоковязким каркасом разность $T_{н.д} - T_g$ должна быть, как правило, значительно больше, чем у однофазных стекол, что и наблюдается на самом деле. Так, например, для стекла состава $8Na_2O \cdot 32B_2O_3 \cdot 60SiO_2$ разность $T_{н.д} - T_g = 160$ °С. Таким образом, большая величина разности $T_{н.д} - T_g$, а именно 80–100 или более градусов, может рассматриваться как достаточно надежное доказательство двухфазности стекла при наличии в нем высоковязкого каркаса. При наведении дополнительной термообработки при условии постоянства T_g (неизменности составов легкоплавких фаз), изменение $T_{н.д}$ может говорить об образовании или укреплении каркаса, состоящего из тугоплавкой фазы. Таким образом, на основании данных [7] можно заключить,

что методы одновременного изучения T_g и T_{13} , а также T_g и $T_{н.д.}$ могут успешно использоваться как при установлении самого факта ликвации стекол, так и для выявления некоторых особенностей их структуры.

1.1.3.2. Электрические свойства

Чистые боросиликатные стекла ($\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$) обладают пренебрежимо малой проводимостью, добавка щелочных оксидов (Na_2O , Li_2O и т.д.) в качестве модификаторов в боросиликатное стекло увеличивает проводимость боросиликатного стекла [42]. Малощелочные боросиликатные стекла широко применяются в электровакуумной промышленности для изготовления оболочек различных приборов, штабиков–изоляторов и т. п. [43]. При дальнейшем повышении концентрации оксидов модификаторов электрическая проводимость стекла увеличивается и достигает значений порядка 3×10^{-3} См/см при концентрации щелочного оксида 50 мол. % [42].

При исследованиях электрических свойств (электропроводность σ , диэлектрические потери $\text{tg } \delta$) двухфазных стекол применимы любые методы измерений, используемые при изучении однофазных стекол [5, 44].

С помощью электрических измерений ликвирующих стекол может быть определено изменение характера распределения высокопроводящей (полярной) фазы – переход от замкнутых к контактирующим между собой включениям. Анализ энергии релаксации и проводимости переносчиков электричества (щелочных ионов) позволяет определять возможности перераспределения щелочных ионов в фазах в зависимости от термообработки и изменения в составах стекол [45, 46]. В многокомпонентных системах с составами, отвечающими разрезам по конодам, электропроводность при постепенном уменьшении удельного объема хорошо проводящей фазы сначала уменьшается относительно мало, а затем, в области, где хорошо проводящая фаза замыкается в капли, резко снижается [5]. Значения электропроводности двухфазных стекол с непрерывной проводящей фазой хорошо укладываются в рассчитанные границы вплоть до области, непосредственно примыкающей к составам, при которых происходит замыкание проводящей фазы в капли. Эта область должна характеризоваться особо высокой степенью неравномерности диаметра каналов хорошо проводящей фазы и соответственно повышенными значениями сопротивлений. Температурный коэффициент электропроводности твердых стекол, выраженный в форме энергии активации

электропроводности (E_a), не зависит от соотношения объемов фаз вплоть до начала замыкания хорошо проводящей фазы в капли [19]. Электропроводность ликвидированных конодных НБС стекол не зависит от соотношения объемов сосуществующих фаз, фактором, имеющим определяющее значение, является состав проводящей фазы [47].

Электрическая проводимость в НБС стеклах основана на транспорте ионов Na^+ через сетку стекла [42, 48, 49]. Таким образом, она должна зависеть от концентрации подвижных ионов Na^+ и их прочности соединения с сеткой. В силикатных стеклах, ионы Na^+ соединяются с немостиковыми атомами кислорода. В боросиликатных стеклах, ионы Na^+ предпочтительно связываются с группами BO_4^- с одним мостиковым кислородом, где связь прочнее. НБС стекла при температурах ниже T_g имеют гораздо более низкую электропроводность, чем натриевосиликатные стекла благодаря наличию боратных единиц. Ионы Na^+ сильнее связаны с тетраэдрами BO_4^- с мостиковым кислородом, чем с тетраэдрами $\text{Si}\text{O}_3\text{O}^-$ с немостиковым кислородом [42, 48, 49]. Наблюдается явная зависимость ионной проводимости от концентраций оксидов натрия и кремния [50].

Температурная (T) зависимость электропроводности (σ) ниже T_g подчиняется закону Аррениуса

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/RT), \quad (1)$$

где σ_0 – предэкспоненциальный множитель, E_a – энергия активации электропроводности, R – универсальная газовая постоянная [44]. Значение σ_0 пропорционально концентрации носителей заряда [48, 51]. E_a энергия активации связана с транспортным механизмом электропроводности. Выше T_g проводимость растет более резко, чем по закону Аррениуса и начинает вести себя согласно закону Фогеля-Таммана-Фулчера [52].

Значения E_a монотонно уменьшаются с увеличением содержания Na_2O [49, 50, 53]. Для НБС стекол E_a имеет порядок $(0.92 \div 1) \pm 0.01$ эВ [42, 49, 54].

Согласно [55, 56] равенство E_a ликвидующих стекол подтверждает близость составов проводящей фазы в них. Однако авторы [46] отмечают, что неизменность E_a в ликвидующих стеклах различных составов или одного состава при разных режимах термообработки обнаруживающих непрерывную высокопроводящую фазу, далеко не всегда может являться показателем постоянства состава этой фазы. Совпадение величины E_a , полученной разными методами, такими как измерения самодиффузии, электропроводности и внутреннего трения может свидетельствовать о единой природе переноса ионов в таких стеклах [57].

Термообработка ликвидующих НБС стекол позволяет менять химический состав фаз, увеличивая по желанию концентрацию силикатов или боратов. Поскольку энергия диссоциации катионов в силикатах и боратах различна, представляется возможным путем термообработки менять электропроводность стекла [58].

С обогащением матричной фазы оксидами натрия и бора удельное сопротивление стекла уменьшается. При обогащении матрицы кремнеземом удельное сопротивление повышается. [53, 59] Заслуживает упоминания факт резкого снижения электропроводности щелочесодержащих стекол при их кристаллизации. В ряде случаев оно составляет 5-10 порядков величины, причем E_a растет в 2-2.5 раза [60].

1.1.3.3.Химическая устойчивость. Получение пористых стекол и кварцовидных стекол на основе двухфазных натриевоборосиликатных стекол

Одним из характерных свойств материала является его способность противостоять коррозионному воздействию воды, водных растворов кислот, щелочей, солей и т.д. Это свойство называется химической устойчивостью, она зависит от структуры, состава материала, лабораторных условий и окружающей среды. Химическая стабильность стекол определяет возможность их применения в различных средах и поэтому имеет важное практическое значение [61]. Как было показано в разделе 1.1.3. в случае двухфазных стекол огромное влияние на химическую устойчивость оказывает тип ликвационной структуры. Если устойчивости двух сосуществующих фаз по отношению к какому-либо реагенту существенно различаются друг от друга, то в случае, когда малостойкая фаза непрерывна, химическое разрушение стекла в целом определяется главным образом химической устойчивостью малостойкой фазы. В то же время, если нестойкая фаза (НФ) находится в каплях, решающую роль в определении химической устойчивости двухфазного стекла начинает играть более устойчивая кремнеземная фаза (КФ) [5]. НБС стекла с капельно-матричной структурой, имеющие высокую химическую устойчивость могут быть использованы в электровакуумной промышленности, например стекло типа С 38-1 [59].

На высокой склонности двухфазных стекол с взаимопроникающими фазами к сквозному химическому травлению основан процесс получения так называемых пористых стекол (ПС), которые находят широкое применение в качестве полупроницаемых мембран для разделения жидких смесей методом обратного осмоса, который применяют для опреснения морской воды, очистки санитарно-бытовых вод, регенерации воды из продуктов жизнедеятельности человека в условиях космоса, а также для концентрирования радиоактивных солей и т.д. Также ПС являются перспективными базовыми матрицами для изготовления оптических и лазерных элементов различного назначения; композиционных материалов (КМ) с заданными свойствами;

функциональных пористых элементов, пригодных для интегрирования их в конструкцию микроаналитических устройств (микрофлюидных чипов) современных диагностических био- и хемосенсорных систем; твердых носителей катализаторов, противовирусных фильтров, матриц для иммобилизации ферментов и др. [5; 13, с. 288; 62–65]

Рассмотрим основные закономерности химической устойчивости двухфазных стекол на примере стекол ЩБС системы с двухкаркасной структурой, пригодных для получения ПС.

В [66, 67] установлено, что при достижении фазового равновесия скорость сквозного травления (выщелачивания) пластин ЩБС стекол с двухкаркасной структурой не зависит от размеров фазовых образований (в пределах доли НФ $\omega_{\text{НФ}} \approx (0.40 \div 0.75)$ и радиусов и ликвационных каналов $R \approx (10 \div 120)$ нм), а определяется главным образом составом НФ стекла и условиями выщелачивания (T_p – температурой раствора и концентрацией кислоты C_k). В частности, только при молярном соотношении $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 > 1.8$ стекло конгруэнтно растворяется в кислоте. При меньшем соотношении идет селективное растворение Na_2O и B_2O_3 . Повышение $T_{\text{т.о.}}$ исходного ЩБС стекла, которое, в соответствии с диаграммой ликвации (рисунок 4), сопровождается увеличением объемной концентрации (C_0) кремнезема в равновесной НФ, приводит к уменьшению скорости выхода Na и B в раствор кислоты из двухфазного стекла [68].

Показано, что скорость роста проработанного слоя (h) определяется в первую очередь соотношением основных компонентов (Na_2O , B_2O_3 и SiO_2) в НФ стекла. Чем больше в стекле (НФ двухфазного стекла) доля четырехкоординированного бора и чем больше кремнезема, тем стекло химически более устойчиво. Химическая стойкость стекол существенно зависит от скорости охлаждения, если они прошли термообработку при температурах выше 600 °С [59, 69].

Увеличение C_k в растворе и повышение T_p приводит к увеличению скорости выщелачивания двухфазных стекол. Однако при $C_k = (1 \div 3)$ М скорость выщелачивания стекла практически одинакова [67, 68]. Скорость извлечения бора уменьшается по мере растворения натриевооборотной фазы и увеличения содержания H_3BO_3 в растворе. Добавка малых количеств оксидов V_2O_5 , P_2O_5 , MoO_3 или WO_3 очень эффективна в увеличении скорости сквозного травления [65].

Принимая во внимание селективность растворения натриевооборотной фазы в растворах кислоты, количество компонентов, перешедших из двухфазного стекла в раствор, можно характеризовать величиной $M/S_{\text{н.ф.}}$ – числом грамм-атомов натрия, бора или кремния в объеме раствора в определенный момент времени, отнесенным к 1 см² площади, занимаемой растворимой натриевооборотной фазой ($S_{\text{н.ф.}}$) на общей поверхности пластины (S_0) [68]. Величину $S_{\text{н.ф.}}$ рассчитывают по формуле

$$S_{\text{н.ф.}} = S_0 \cdot \omega_{\text{н.ф.}}, \quad (2)$$

Где $\omega_{н.ф}$ – объемная доля НФ натриевооборотной фазы при соответствующей $T_{т.о.}$, определяемая по правилу рычага по коноде, проходящей через точку состава исследованного стекла, при условии изображения диаграммы ликвации в мас. %.

Прямолинейность зависимостей роста проработанного слоя в координатах h (мм) от $t^{1/2}$ ($ч^{1/2}$) говорит о диффузионном характере процесса. Переход Na и В из двухфазного стекла в кислоту, иллюстрируемый прямолинейными зависимостями в координатах $M/S_{н.ф.}$ (г-атом/ $см^2$) от $t^{1/2}$ ($ч^{1/2}$) также свидетельствует о диффузионном характере процесса. С уменьшением температуры раствора кислоты количество обоих компонентов, переходящих в раствор снижается. Кинетика выхода кремния не подчиняется параболическому закону диффузии. Можно приписать такого рода отклонения влиянию внутреннего гидролиза в ионообменном слое стекла [68, 70].

Чтобы получить высококачественное ПС, следует иметь исходное стекло, удовлетворяющее следующим требованиям: непрерывность взаимопроникающих фаз; селективная растворимость НФ в растворах кислот; высокое содержание SiO_2 в КФ, обеспечивающее сохранение без существенной перестройки кремнекислородной сетки стекла в процессе взаимодействия двухфазного стекла с кислотой. Напряжения, развивающиеся в ходе этого взаимодействия на границе между толщиной двухфазного стекла и пористым слоем, не должны превышать уровня, определяемого механической прочностью стекла. При взаимодействии такого стекла с кислотой содержащиеся в НФ оксиды натрия и бора растворяются и в результате сквозного выщелачивания стекла практически полностью извлекаются из него. При этом кремнезем, входивший в состав НФ, частично диффундирует в раствор, но в основном остается в каналах, образованных за счет удаления из НФ Na_2O и B_2O_3 . В результате химического травления двухфазного стекла в растворе кислоты получается ПС – стеклообразный пористый материал с губчатой структурой и содержанием $SiO_2 \sim 96$ %. [13, с. 288] На рисунке 5 приведена область составов, пригодных для получения ПС в НБС системе.

Кремнезем, остающийся в порах ПС, в отличие от кремнезема образующего каркас ПС, называют вторичным. Этот тонкодисперсный аморфный кремнезем в ходе гидратации и поликонденсации способен переходить в гель. Именно структурой этого вторичного кремнезема и определяются параметры структуры пор ПС. Структура вторичного SiO_2 определяется процессами растворения и полимеризации кремнезема, ход которых обусловлен влиянием ряда факторов, таких как состав исходного ЩБС стекла и условия его тепловой и химической обработки. Размеры ликвационных каналов, а также размеры частиц вторичного кремнезема и плотность их упаковки определяет полимодальную пористость ПС [63]. В результате размер пор и их общий объем ПС оказываются значительно меньшими, чем те, которые можно было бы ожидать при полном удалении НФ из двухфазного стекла. Средний

радиус пор (r) таких ПС лежит в интервале $1 \div 10$ нм, объем пор (V) примерно равен $0.15 \div 0.20$ см³/г, удельная поверхность ($S_{уд}$) составляет $\sim 50 \div 500$ м²/г [5, 13, с. 288]. Например, объем пор для стекла типа «Vусог» составляет $0.1 \div 0.3$ см³/г [65].

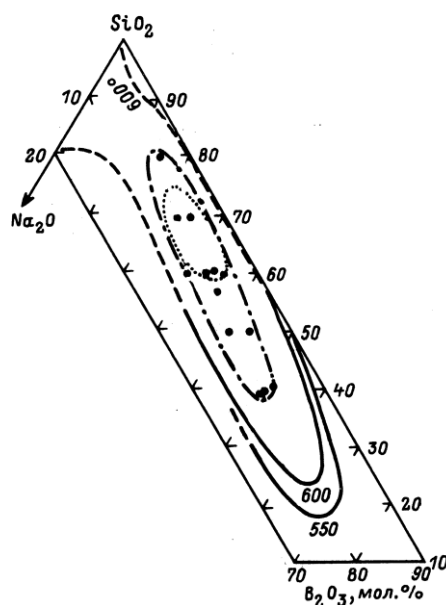


Рисунок 5 – Составы стекол, пригодных для получения пористых и высоко-кремнеземных стекол на основе ликвирующей НБС системы [5].

В отечественной литературе ПС, полученные после выщелачивания двухфазного стекла в кислоте, по предложению С. П. Жданова называют микропористыми, независимо от конкретных размеров образовавшихся пор. В соответствии с международной классификацией IUPAC подобные системы относятся к мезопористым [13, с. 288].

Наиболее существенно структура микропористых стекол, полученных из стекла одного и того же состава, изменяется при изменении условий его тепловой обработки. При повышении $T_{т.о.}$ исходного стекла в области температур $550-700$ °С структура образующихся микропористых стекол претерпевает закономерные изменения: уменьшаются как размеры пор, так и объемы. Как было отмечено ранее, в этом температурном интервале с ростом температуры увеличивается содержание кремнезема в боратной фазе исходного стекла. Очевидно, что чем больше кремнезема в боратной фазе исходного стекла, тем больше его должно оставаться в полостях основного губчатого скелета после выщелачивания и тем меньше должны быть размер пор и их объем [69].

В производстве ПС различного назначения при термообработке двухфазных стекол наиболее часто используется температура 550 °С. При одном и том же составе натриевоборатной фазы стекол с двухкарасной структурой кислотная проработка их в

одинаковых условиях должна приводить к образованию микропористой структуры пористых материалов с одинаковыми размерами пор [66].

В мировой практике с целью ускорения процесса сквозного травления двухфазного стекла и понижения напряжений химическую обработку осуществляют кипячением в 3М растворах HCl или H₂SO₄, однако для ряда случаев наиболее благоприятными условиями оказываются 0.1М и 3М растворы HCl при 50 °С. Ускорению сквозного выщелачивания стекла способствует также выбор исходных составов стекол с низким содержанием SiO₂ (30 ÷ 50 мас. %). После химической обработки, полученные ПС промывают в дистиллированной воде и сушат. Обычно в составе ПС содержится (93 ÷ 99) SiO₂, (2 ÷ 5) B₂O₃, (0.05 ÷ 0.5) R₂O и (0.2 ÷ 0.7) Al₂O₃ (мас. %) [13, с. 288]. Обзор данных по влиянию различных факторов (в том числе, состава и T_p) на процесс получения ПС и их структуру приведен в [19].

В связи с возросшим в последние годы интересом к ПС, как продукту для получения КМ с заданными свойствами: импрегнированных стекол (получаемых путем введения в их поры различных веществ из соответствующего солевого раствора или расплава) и кварцоидных стекол (КС) – высококремнеземных (96 ÷ 99 % SiO₂) стекол, получаемых путем спекания ПС и КМ до закрытия пор, необходимо иметь информацию о процессах, происходящих при спекании ПС. Такую информацию можно получить в частности, используя метод дилатометрии.

Поведение ПС на зависимостях изменения размера образцов от температуры сильно отличаются от поведения исходных двухфазных стекол. В отличие от двухфазных стекол, при нагревании ПС, начиная уже с ~ (90–100) °С наблюдается их усадка (сжатие), а не расширение. При температурах ≥ 650 °С усадка ПС резко возрастает. Такое поведение ПС при их нагревании обусловлено процессами перестройки пористой структуры [71]. Заметные изменения величин $\Delta l/l_0$ образцов ПС наблюдаются при нагревании в температурных интервалах 20–250, 300–550 и 600–800 °С [19, 72].

Небольшое расширение ПС в интервале 20–250 °С вызвано удалением из пор влаги, которую адсорбировали образцы при хранении на воздухе перед измерениями. Усадка ПС в более высокотемпературном интервале 300–550 °С обусловлена дегидроксилированием поверхности и перегруппировкой (спеканием) частиц вторичного кремнезема. При температурах 600–800 °С происходит дегидроксилирование связанных силанольных групп. Дальнейшее повышение температуры сопровождается необратимым дегидроксилированием и конденсацией силанольных групп, расположенных на поверхности соседних стенок пор, что сопровождается уменьшением суммарной пористости и затем приводит к закрытию пор. При 600–800 °С – начинается размягчение каркаса кремнеземной фазы. В процессе нагревания образцов ПС при температурах до начала вязкого течения в каркасе их линейная усадка тем больше, чем меньше было в исходном двухфазном стекле молярное отношение Na₂O/B₂O₃ и

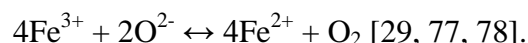
больше отношение B_2O_3/SiO_2 . При одинаковом значении этих величин усадка ПС тем больше, чем меньше значение радиуса пор ПС, размеры которых определяются размерами частиц вторичного SiO_2 и плотностью их упаковки. Температура и скорость спекания ПС зависят от его состава и размера пор, а также от количества воды в ПС. Можно сделать вывод, что температура спекания ПС понижается при уменьшении размеров пор. При близких размерах пор увеличение содержания бора, либо натрия в составе ПС должно сопровождаться увеличением скорости и понижением температуры спекания ПС [73]. Усадка ПС при $T > 700$ °С, когда начинаются процессы размягчения каркаса, должна определяться вязкостью кремнеземного каркаса ПС. Движущей силой вязкого течения является изменение поверхностной энергии, которое стремится уменьшить поверхность каждой поры [19, 72, 73].

Линейные размеры образцов ПС при охлаждении от ~ 800 °С практически не изменяются. Эти результаты могут свидетельствовать о том, что материал, полученный при нагревании ПС при $T \geq 800$ °С, по теплофизическим характеристикам близок к кварцевому стеклу [71]. Например, ТКЛР фотохромных кварцоидов $\alpha_{(100-500\text{ }^\circ\text{C})}$ равен $(7\div 12) \cdot 10^{-7}$ град⁻¹ [74]. Термостабильность КС характеризуется зависимостями логарифма вязкости ($lg\eta$), измеренной методом изгиба от обратной температуры.

1.2. Железосодержащие стекла

1.2.1. Влияние оксидов железа на ликвацию и кристаллизацию стекол

Ионы переходных металлов (Sn, Mn, Fe, Ti, V, Ce, Cr, Ni, Zn), могут находиться в стеклах в более чем одной степени окисления. В частности, катионы железа в оксидных стеклах присутствуют в двух валентных состояниях – Fe^{2+} и Fe^{3+} [29, 75–77]. Это происходит благодаря окислительно-восстановительному равновесию, устанавливаемому при высоких температурах между Fe^{3+} , Fe^{2+} и физически растворенным кислородом, вносимым в расплав из атмосферы или с компонентами шихты (азотнокислые соли, перекиси)



Равновесие между валентными состояниями ионов железа в расплавах оксидных стекол зависит от химического состава стекла, концентрации железа, продолжительности синтеза, температуры варки и наличия в шихте окислителей, восстановителей и других элементов переменной валентности. Причем, как правило, сырье, (то есть, наличие окислителей или восстановителей) оказывает большее влияние на соотношение Fe^{2+}/Fe^{3+} , чем атмосфера печи.

[79] Например, путем добавления окислителей в шихту Ti^{4+} , Bi^{3+} и Ce^{4+} можно полностью подавить образование двухвалентного железа [80, 81].

Фактор наличия оксида железа в стеклах в разных степенях окисления часто является определяющим в процессах стеклообразования и кристаллизации железосодержащих систем, а также оказывает значительное влияние на свойства стекол.

Известно, что ионы железа могут иметь различные координации по кислороду, что обуславливает структурные роли железа. В большинстве случаев для стекол боратных, фосфатных, боросиликатных и силикатных систем, подавляющая часть ионов Fe^{3+} имеет тетраэдрическую координацию и входит в стеклообразующий каркас, изоморфно замещая ионы кремния [82–86]. Ионы Fe^{2+} – присутствуют в октаэдрической координации и вероятнее всего находятся в положении модификатора, ослабляющего структуру [75, 87–95].

В некоторых работах считается, что Fe_2O_3 в стеклах является структурным аналогом Al_2O_3 [75, 88, 89, 96].

Присутствие катионов железа в двух валентных состояниях также обуславливает формирование в стеклах различных кристаллических фаз. Причем количество, структура и свойства выделяющихся фаз определяется не только содержанием ионов железа в состоянии Fe^{+2} и Fe^{+3} , но и их соотношением [97].

Железосодержащие боратные, боросиликатные, щелочно-силикатные, щелочноземельные силикатные, пироксеновые и другие многокомпонентные силикатные стекла имеют склонность к фазовому разделению [76, 77, 79, 95–104]. При этом ликвация оказывает влияние на зарождение и рост кристаллов в стеклах. Некоторые исследователи считают микроликвацию стекол в предкристаллизационный период промежуточным и необходимым этапом, обеспечивающим или облегчающим мелкодисперсную объемную кристаллизацию, так как каждой кристаллической фазе будет предшествовать образование капель, схожих с ней по химическому составу [100, 101, 103, 104]. Причем катализатором ликвации и кристаллизации являются микрочастицы $\alpha-Fe_2O_3$, оказывающие расслаивающее действие, что облегчает протекание процесса кристаллизации [81, 105, 106].

Вначале при температуре термообработки, близкой к температуре размягчения, происходит расслоение стекла на две стекловидные фазы: силикатную, обогащенную кремнеземом, и железистую, обогащенную оксидом железа. Области расслаивания по всему объему стекла создают большую поверхность раздела, и процесс образования зародышей кристаллизации значительно облегчается. Поскольку существует генетическая связь между структурами ликвирующих стекол и продуктов их кристаллизации, кристаллизация неустойчивой фазы, обогащенной оксидами железа, приводит к образованию в стекле кристаллических зародышей в виде какой-либо железистой фазы. В дальнейшем при

повышении температуры на образовавшихся ранее зародышах происходит кристаллизация основной фазы [76, 77, 81, 97, 98, 105–109].

Ионы железа предположительно могут оказывать следующее влияние на ликвацию. Тетраэдрически-координированные ионы Fe^{3+} действуют как сеткообразователи, что предположительно ослабит стремление к фазовому разделению, возможно, путем формирования связей с натрием, что будет аналогично подавляющему эффекту алюминия, который он оказывает на несмешиваемость в натриево-силикатных стеклах [96]. Чем больше возможность для модификаторов быть окруженными немостиковыми кислородами, тем больше склонность к ликвации [110].

На основании теоретических разработок и экспериментальных данных установлено, что если вводимый в силикатный расплав катион обладает большей энергией связи с кислородом, то он образует самостоятельные и химически индивидуальные катион - кислородные области с пониженным содержанием Si^{+4} . Ионы кремния с соответствующими ионами кислорода образуют другие области. В результате в силикатных расплавах имеет место микрорасплаивание. Если энергия связи катиона с кислородом мала, то подобной дифференциации не происходит и расплав сохраняет однородность. Характер ликвации в железосодержащих стеклах предопределяется степенью окисления железа, что обуславливаются следующим. Ионные радиусы двух- и трехвалентного железа равны 0.80 и 0.67 Å, межионные расстояния $R_{\text{Fe}^{2+}-\text{O}} = 2.16$ и $R_{\text{Fe}^{3+}-\text{O}} = 1.95$ Å, а относительная энергия связи железа с кислородом, вычисленная из кулоновского соотношения с учетом ковалентности связи $E_{\text{Fe}^{2+}-\text{O}} = 2.433$ и $E_{\text{Fe}^{3+}-\text{O}} = 4.457$. Энергия связи, вычисленная на основании энтальпии образования оксидов из элементов, составляет $E_{\text{Fe}^{2+}-\text{O}} = 37$ и $E_{\text{Fe}^{3+}-\text{O}} = 48$ ккал/моль [100, 101].

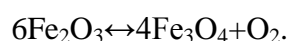
Расслоившиеся на фазы стекла с различной степенью окисления железа характеризуются различной межфазной поверхностной энергией, поскольку FeO относится к поверхностно-неактивным, а Fe_2O_3 – к поверхностно-активным оксидам. Таким образом, степень окисления железа играет основную роль в процессе расплаивания высокожелезистых щелочноземельных силикатных стекол. Индивидуальные особенности механизма возникновения ликвации в высокожелезистых стеклах с различной степенью окисления железа обусловлены различной структурной ролью ионов железа в стекле, энергией их связи с кислородом и межфазной энергией на границах раздела.

Стеклообразующие системы с высокой концентрацией оксидов переходных металлов проявляют высокую склонность к кристаллизации [79]. В частности в железосодержащих стеклах именно ионы железа играют роль катализаторов кристаллизации, причем с увеличением содержания оксида железа в стекле склонность к кристаллизации повышается. Роль ионов Fe^{2+} сводится к увеличению скорости роста кристаллов, а ионы Fe^{3+} способствуют

увеличению скорости зародышеобразования шпинельных фаз. Например, натриевожелезосиликатные стекла, содержащие в большей степени один из оксидов (или Fe_2O_3 или FeO) устойчивы к кристаллизации. Составы, содержащие оба оксида в соизмеримых количествах, обладают повышенной кристаллизационной способностью [111]. На кристаллизацию влияют начальное соотношение $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, количество окислителей и восстановителей, добавленных в шихту, а также присутствие примесей металлов и их соединений [102, 105, 109, 112–118].

Наиболее распространенными кристаллическими фазами, выделяющимися в зависимости от состава и режима тепловой обработки в железосодержащих стеклах, являются ферримагнетик магнетит (Fe_3O_4), слабый антиферромагнетик гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и ферримагнетик магемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [90, 97–99, 105–108, 110, 112, 113, 119–124].

Возможны переходы из одной фазы в другую. Например, термообработка алюмосиликатных стекол вызывает появление магнетита. При более высоких температурах термообработки магнетит переходит в гематит [119]. Окислительно-восстановительная реакция железа может быть записана в следующем виде



При использовании Fe_2O_3 в качестве сырьевого материала, часть Fe_2O_3 восстанавливается до Fe_3O_4 во время плавления. Параметры синтеза (например, температура, время, скорость нагрева и атмосфера) играют принципиальную роль в кристаллизации магнетита. После термообработки возможен и обратный процесс окисления Fe_3O_4 в Fe_2O_3 [125]. Повышение температуры приводит к превращению $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, являющейся более стабильной модификацией оксида железа и обладающей структурой корунда [81, 106, 109, 126].

Стекла с большим содержанием железа кристаллизуются почти полностью в виде Fe_3O_4 , в кристаллическую решетку которого, скорее всего, входит подавляющая часть находящихся в стекле ионов железа. [97, 120] Для образования магнетита, необходимо, чтобы равновесие $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ не было сильно смещено в какую-либо сторону [102, 115–118]. Все находящиеся в стекле ионы железа могут войти в кристаллическую фазу Fe_3O_4 только в том случае, когда относительное содержание ионов железа в стекле в состоянии Fe^{+2} соответствует их относительному содержанию в магнетите, то есть, когда $c_{\text{Fe}^{+2}}/c_{\text{Fe}^{+3}}=1/3$ (или $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 1:2$ [79, 109, 110]). При значениях $c_{\text{Fe}^{+2}}/c_{\text{Fe}^{+3}}$ меньше $1/3$ и больше $1/3$ выделение Fe_3O_4 лимитируется содержанием Fe соответственно в состоянии Fe^{+2} и Fe^{+3} . Причем, максимальное количество выделяемой в стекле фазы Fe_3O_4 однозначно определяется содержанием ионов Fe^{+2} и Fe^{+3} , находящихся в положении модификаторов [97]. Одной из главных проблем, связанных с образованием магнетита является регулирование отношения $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$. Для того чтобы получить большое количество нанокристаллических частиц магнетита, требуется высокая объемная

концентрация железа. Обычное охлаждение расплава, тем не менее, приводит к спонтанной кристаллизации магнетита. Размеры образующихся кристаллов лежат в пределах нескольких микрометров. Кристаллы растут дендритными или круглой формы. Кристаллизация магнетита усиливается при добавлении TiO_2 , P_2O_5 и снижается при добавлении Na_2O [79, 110, 123].

1.2.2. Свойства железосодержащих стекол

1.2.2.1. Влияние железа на дилатометрические характеристики стекол

Температура стеклования и ТКЛР сильно зависят от природы структурных единиц образующих сетку стекла, и вида их соединений и от взаимодействия катионов с немостиковыми кислородами. Так, например, в боратных и борофосфатных стеклах при увеличении содержания Fe_2O_3 T_g увеличивается. Авторы связывают это с укреплением сетки стекла, а именно тем, что ионы железа, которые присутствуют в двух валентных состояниях, могут замещать катионы бора в B—O—B связях, образуя более прочные B—O—Fe^{2+} и B—O—Fe^{3+} связи [127, 128].

Для стекол фосфатных систем при увеличении концентрации оксида железа характерно повышение T_g и понижение КТР. Включение железа в фосфатные стекла вызывает деполимеризацию структуры стекла путем образования более прочных связей P—O—Fe^{3+} и P—O—Fe^{2+} , что вызывает укрепление сетки стекла. Следовательно, более сильные P—O—Fe связи отвечают за более низкий ТКЛР и более высокую T_g [114, 129–133]. Добавление оксида железа также увеличивает вязкость фосфатных стекол при низких температурах, при высоких температурах влияние Fe_2O_3 незначительно [134].

Влияние добавки оксида железа на силикатные стекла не столь однозначно. Свойства зависят не только от концентрации Fe_2O_3 , но и от матрицы стекла, от количества других компонентов, в частности оксидов модификаторов, таких как Na_2O .

Увеличение концентрации оксида железа вызывает увеличение ТКЛР в том случае, если ионы железа находятся в октаэдрической координации и играют роль модификатора, ослабляющего сетку стекла [95, 112, 118, 135]. На ТКЛР высокощелочных стекол оксиды железа почти не оказывают влияния [135]. Однако, ТКЛР стекол систем $\text{Na}_2\text{O—Fe}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ и $\text{CaO—Fe}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ ниже, чем аналогичных стекол содержащих FeO вместо Fe_2O_3 , что обусловлено различными структурными функциями катионов Fe^{+3} и Fe^{+2} в исследованных стеклах [136].

Возрастание T_g и уменьшение ТКЛР с ростом содержания железа происходит в том случае, если ионы железа играют роль сеткообразователя, укрепляющего сетку стекла. В натриевожелезосиликатных стеклах это объясняется тем, что ионы Na^+ расходуются на компенсацию заряда FeO_4^- и, ожидается, что Fe_2O_3 будет интермедиатом (занимать промежуточное положение), вместо того чтобы быть только модификатором или только сеткообразователем [137]. Дополнительное укрепление сетки достигается тем, что при замене Fe_2O_3 на SiO_2 возрастает число полиэдров, принимающих участие в сеткообразовании [138].

Рост T_g отмечается также по мере увеличения количества магнетита в закаленном силикатном стекле [110].

С увеличением общего содержания железа в стекле вязкость расплава уменьшается во всем исследуемом температурном диапазоне. Также как и у фосфатных стекол, особенно сильно эта зависимость проявляется при низких температурах [139]. Причем вязкость стекол, содержащих некоторое количество FeO , меньше, чем вязкость полностью окисленного, то есть содержащего 100 % трехвалентного железа, эквивалентного расплава [140].

При рассмотрении влияния железа на T_g и ТКЛР в боросиликатных стеклах, следует учитывать сложность этой системы ввиду наличия двух стеклообразователей B_2O_3 и SiO_2 , а также склонности к ликвации. В связи с этим зависимость структурно-чувствительных свойств от концентрации Fe_2O_3 не имеет универсального характера для всех боросиликатных систем.

Например, повышение концентрации оксида железа в стеклах системы $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ [82] приводит к уменьшению T_g и температуры кристаллизации, что авторы связывают с ослаблением структуры стекла. Ослабление сетки происходит из-за того, что ионы железа в этих стеклах занимают положение ионов кремния, образуя группы $\text{Fe}^{+3}\text{---O---}$, в которых отрицательный заряд скомпенсирован ионами натрия. Однако это противоречит данным для фосфатных и силикатных систем, в которых, как было описано выше, встраивание железа в сетку приводит к ее усилению. Вероятно, это может быть связано с тем, что ионы Fe также замещают ионы бора в сетке стекла.

Для стекол системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3$ с очень маленьким содержанием SiO_2 [141], T_g уменьшается при первых добавках Fe_2O_3 , а затем увеличивается с дальнейшим увеличением содержания Fe_2O_3 . Также сначала происходит увеличение ТКЛР. Это объясняется тем, что количество свободных кислородов увеличивается с включением Fe_2O_3 , который разрывает часть связей B---O и Si---O , таким образом, ТКЛР сначала увеличивается. Тем не менее, при дальнейшем увеличении содержания Fe_2O_3 ионы железа могут существовать в основном в трехвалентном состоянии и занимать как тетраэдрические, так и октаэдрические позиции с повышением жесткости сетки стекла, что приводит к уменьшению ТКЛР при дальнейшем увеличении содержания Fe_2O_3 .

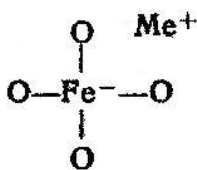
Введение оксида железа в стекла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [142] значительно уменьшает температуру ликвации и скорость образования ликвационных неоднородностей и повышает их количество на единицу объема и средний радиус частиц, не оказывая, тем не менее, ощутимого влияния на ТКЛР исследованных стекол. Значения ТКЛР лежат в пределах $(61.6 \div 63.1) \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

1.2.2.2. Влияние железа на электрические свойства

Сведения об электрических свойствах стекол различных систем наиболее подробно обобщены в монографиях О. В. Мазурина [44] и И. А. Соколова [143]. Между тем, влиянию оксидов железа на электрические свойства оксидных стекол в них уделено недостаточно внимания.

Изучение электрических свойств железосодержащих систем представляет большой теоретический и практический интерес, ввиду того, что стекла, содержащие ионы переходных металлов (ИПМ), могут обладать электронной проводимостью. Общим условием для полупроводникового поведения является способность ИПМ сосуществовать в более чем одном валентном состоянии, например, Fe^{2+} и Fe^{3+} , так что проводимость может происходить путем передачи электронов от низшего к высшему валентному состоянию [144, 145]. В стеклах нет дальнего порядка, и их проводимость определяется свойствами первой координационной сферы элементов, обуславливающих электропроводность. В железосодержащих стеклах таким элементом является железо. Атом железа имеет электронную конфигурацию $3d^6 4s^2$, а его ионы $\text{Fe}^{2+} - 3d^6$ и $\text{Fe}^{3+} - 3d^5$.

Согласно литературным данным для наличия электронной проводимости в железосодержащих стеклах необходимо присутствие шестикоординированного трехвалентного железа, так как четырехкоординированное трехвалентное железо структурно имеет следующий вид:



В таком тетраэдре ион железа несет на себе отрицательный заряд и подход электрона маловероятен. В таком тетраэдре образуются типично ионные связи, которые будут подавлять электронную проводимость. Ион Fe^{3+} , находящийся в шестерной координации и выступающий

в качестве модификатора, должен слабее взаимодействовать с решеткой стекла, чем ион Fe^{3+} в тетраэдрической координации [84, 146–149].

Модели, описывающие механизмы ионной проводимости, подробно рассмотрены в монографии [143]. Электронная проводимость в стеклах чаще всего описывается моделью Мотта для малых поляронов [150]. Согласно этой модели электрическая проводимость осуществляется «прыжками» или «скачками» малых поляронов между различными валентных состояниями. Такое поведение особенно характерно для железосодержащих боратных и фосфатных стекол, а также для некоторых силикатных систем. А именно, проводимость осуществляется путем перескока электрона от Fe^{2+} к Fe^{3+} . Концентрации носителей заряда связаны с количеством ИПМ и отношением восстановленных ионов к общему количеству ИПМ [151]. Добавка Fe_2O_3 приводит к увеличению количества немостиковых кислородов, что в свою очередь разупорядочивает структуру и, следовательно, структура становится относительно более открытой. Электрическая проводимость с ростом температуры и содержания железа плавно возрастает. В прыжковом процессе, электрон разупорядочивает свои окрестности, выводя соседние атомы из положения равновесия, вызывая структурные отрицательно и положительно заряженные дефекты в сетке стекла, которые действуют в стекле как диполи, они называются малыми поляронами. Таким образом, небольшие поляроны являются носителями заряда, захваченными самоиндуцированными искажения решетки, перенос которых осуществляется скачками фононов [152, 153].

Изменение электропроводности также зависит от тепловой истории стекла и наличия в нем кристаллизации, в случае если кристаллизуются проводящие фазы [84, 127, 129, 154, 155]. Например, при наличии высоко проводящего магнетита, который может расти в стеклах в виде дендритов, образуя, таким образом, взаимосвязанные кристаллы и, следовательно, проводящие каналы. В этом случае, электронная проводимость кристаллической фазы магнетита имеет определяющее значение в общей проводимости [156]. Переход отдельных составляющих в кристаллическую фазу, видимо, способствует увеличению в составе стекла, с одной стороны, шестикоординированной формы железа, с другой, – установлению динамического равновесия между $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + e$ [157, 158].

В щелочесодержащих стеклах электронная проводимость может возникать при большом содержании Fe_2O_3 . Например, в натриевых железосодержащих силикатных стеклах при высоких концентрациях Fe_2O_3 (более 27 мол. %) может наблюдаться переход к электронной проводимости [99, 155, 159]. Предполагается также существование смешанной катионно-электронной проводимости в ряде стекол (в том числе натриевых) систем $\text{SiO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--R}_2\text{O}$ и $\text{SiO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--RO--R}_2\text{O}$, где RO – BaO , CaO ; R_2O – Na_2O , K_2O (Fe_2O_3 – 12%, RO – 13.5%, R_2O – 16%) [160]. Однако при более низких концентрациях Fe_2O_3 в щелочесиликатных стеклах

наблюдается ионная проводимость [160–162]. При одновременном присутствии в стеклах оксидов Na_2O и Fe_2O_3 , имеет место сосуществование смешанной проводимости, что приводит не к увеличению электропроводности, а к ее уменьшению [163].

На электронный характер проводимости стекол могут также указывать низкие значения E_a (меньше 1 эВ) и сравнительно низкое удельное сопротивление [95, 149, 156]. В ионопроводящих стеклах E_a обычно рассматривается как энергия, необходимая для делокализации (диссоциации) носителей заряда. В противоположность этому E_a в электропроводящих оксидных стеклах является фактором, определяющим подвижность, а не концентрацию переносчиков тока [148].

Изменение типа проводимости можно фиксировать на зависимостях $\lg\sigma$ от $(1/T)$ в виде отклонения от прямолинейности, то есть возникновения изломов на кривых при температурах ниже T_g [151, 156]. В твердых электролитах, как правило, соблюдается линейная зависимость функции $\lg\sigma = f(1/T)$, что свидетельствует о постоянстве природы носителя тока и отсутствии структурных переходов в изучаемом электролите в процессе измерений. Это также может свидетельствовать о неизменной доле участия различного рода носителей в переносе электрического тока. Соответственно, несоблюдение линейности для температурной зависимости электропроводности твердых стекол при температурах ниже T_g должно свидетельствовать о смене природы носителя тока. Причем, низкотемпературная область до излома характеризуется преимущественно электронным характером проводимости, а высокотемпературная, после излома – ионным [151, 155, 157, 160, 164].

Сделать окончательное заключение о том, какой механизм проводимости преобладает в сложных стеклах, по таким данным, однако, не представляется возможным: для этого необходимо определить долю участия различных носителей тока в процессах электропереноса [165]. Это можно сделать, например, с помощью определения чисел переноса по методу Тубандта [161, 166] или путем совместного использования импедансной спектроскопии и измерений прямого тока (временная зависимость напряжения) [159]. Определить электронную составляющую проводимости можно также по методу Вагнера [167].

1.2.2.3. Влияние железа на химическую устойчивость стекол

Многие технологические свойства железосодержащих стекол определяются положением железа в структуре, и химическая устойчивость стекол к воде и растворам кислот и щелочей не является исключением.

Химическая устойчивость силикатных стекол сильно зависит от pH и природы выщелачивающего раствора. Силикатные стекла почти не реагируют с жидкостями или газами при низких температурах, кроме воды и водного раствора HF, и даже при высоких температурах они заметно реагируют только с фтором, газообразной плавиковой кислотой и щелочными растворами. Силикатные стекла становятся особенно чувствительными к разложению при pH выше ~9-10. Скорость извлечения щелочей из стекла водными растворами в значительной степени определяется составом стекла. Как правило, скорость извлечения уменьшается со снижением содержания щелочи в стекле, с уменьшением радиуса щелочного иона или когда часть SiO₂ замещается любым другим двухвалентным оксидом [168].

Введение оксида железа оказывает значительное влияние на химическую устойчивость силикатных стекол. С повышением содержания Fe₂O₃ химическая устойчивость к воде, растворам кислот и щелочей увеличивается. Причем стекла имеют большую стойкость в щелочной среде, чем в кислотной [95, 136, 168, 169]. Предполагается, что Fe₂O₃ ведет себя подобно Al₂O₃ [84, 135]. Однако увеличение химической устойчивости к щелочам и кислотам возрастает с повышением концентрации железа лишь до определенного предела, выше которого ионы железа начинают оказывать отрицательное влияние на химическую стойкость [84, 111, 112, 118]. Следует отметить, что во всех указанных работах уменьшение устойчивости к выщелачивающим растворам сопровождается кристаллизацией стекла, сначала с поверхности, а по мере увеличения концентрации Fe₂O₃ и по объему. Очевидно, это свидетельствует об отрицательном влиянии кристаллизации на химическую устойчивость к кислоте.

Водостойкость железосиликатных стекол, содержащих Na₂O, обуславливается главным образом вымыванием водой катионов Na⁺. Водостойкость стекол системы Na₂O–Fe₂O₃–SiO₂ значительно больше, чем устойчивость стекол системы Na₂O–FeO–SiO₂. Вероятно, это может быть объяснено следующими причинами: во-первых, значительная часть катионов Na⁺ локализуется в комплексах [Fe⁺³O₄]Na⁺, где они выполняют другую структурную роль и закреплены прочнее, чем в связях Si—O—Na; во-вторых, сохраняется высокая степень полимеризации смешанной железокремнекислородной сетки ($f_{\text{Si+Fe}}$), экранирующей щелочные

ионы и тормозящей процессы диффузии реагента в стекло и продуктов реакции в обратном направлении [136].

Деполимеризация кремнезема отрицательно сказывается на химической устойчивости в случае реагентов, избирательно вымывающих железо из стекла, например в случае действия минеральных кислот (кроме плавиковой). Поэтому, по-видимому, стекла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ характеризуются меньшей кислотостойкостью, чем стекла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$ [136]. Однако, это противоречит результатам, полученным в [111], указывающим на обратное.

Улучшенную стойкость к щелочам железосодержащих стекол авторы [168] связывают с тем, что ионы Fe^{3+} преимущественно расположены в сетке стекла, предположительно с координационным числом (к.ч.) равным 4, и играют роль условного сеткообразователя.

Для боросиликатных стекол также характерно усиление химической устойчивости к щелочам и кислотам по мере увеличения содержания Fe_2O_3 [85, 170, 171]. Однако боросиликатные стекла по сравнению с силикатными сходного состава выщелачиваются сильнее. Это объясняется, с одной стороны, образованием в безборном стекле групп FeO_4 , прочно удерживающихся в структурной сетке, и преобладанием в борсодержащем стекле катионов Fe^{+2} , слабо связанных в структуре стекла и находящихся в положении модификатора сетки, ослабляющего систему [85]. Боросиликатное стекло официально утверждено в США в качестве формы фиксации высокоактивных отходов (ВАО), поэтому химическая устойчивость является основным показателем применимости тех или иных составов. В случае таких стекол заметного увеличения скорости выщелачивания железа из них не происходит, так как их химическая устойчивость зависит в большей степени от количества введенных ВАО [172].

1.3. Железосодержащие натриевоборосиликатные стекла.

Структура, свойства, применение

Стекла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ различных составов показали свою применимость в различных областях современного материаловедения. Они используются для получения полупроводниковых волокон [1], при этом обладая большой износостойкостью, широкими возможностями выбора стекла-оболочки, малой коррозией к тиглю и т.д. по сравнению с другими стеклами для полупроводниковых волокон (таких как боратные, силикатные с добавками оксидов ванадия и титана и др.).

Добавка оксида железа в НБС стекла имеет положительный эффект на некоторые выработочные свойства эмалей и на промышленные свойства эмалевых покрытий, (например меньшая температура обжига, более высокая ударная прочность, износостойкость и стойкость к действию кислот, улучшенное сцепление эмали со сталью). Также введение Fe_2O_3 в НБС стекла повышает поверхностное натяжение расплава за счет образования высокопрочных связей Fe—O . Это позволяет использовать железосодержащие НБС эмали в качестве покрытий с высокой устойчивостью в нейтральных и окислительных средах [2, 85, 173].

ЖНБС стекла являются перспективными матрицами для захоронения радиоактивных отходов [3, 174] поскольку они позволяют включать в стабильную и компактную матрицу широкий спектр элементов с ионами разных размеров без разрушения структуры [172]. Благодаря высокой термической и механической устойчивости, а также стойкостью к кристаллизации боросиликатные матрицы подходят для долговременного хранения отработанного ядерного топлива. Однако окислительно-восстановительное состояние различных многовалентных элементов, включаемых в матрицы, в частности, железа, влияет на процесс стеклования, а также на свойства конечного материала. Высокоактивные ядерные отходы неизбежно содержат Fe_2O_3 , поэтому знание окислительно-восстановительного соотношения ионов железа важно, чтобы контролировать такие процессы, как разработка, кристаллизация и оптимизация физических свойств и долговечности как промышленных, так и стекол для витрификации ВАО. Поэтому ЖНБС стекла подходят не только для непосредственной фиксации ВАО, но добавка Fe_2O_3 также делает ЖНБС стекла подходящими модельными матрицами для изучения и понимания роли поливалентных элементов, валентное состояние которых может меняться в стеклах при захоронении радиоактивных отходов. Следует также отметить, что процесс фазового разделения во время хранения стекол, заполненных ВАО, крайне нежелателен, поэтому изучение влияния поливалентных катионов на термодинамику и кинетику процесса ликвации в таких стеклах чрезвычайно востребовано [3, 174–179].

В работах [4, 76, 180] предложено использовать стекла системы $\text{Na}_2\text{O—B}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—Fe}_2\text{O}_3$ в медицине, для целенаправленной кристаллизации наночастиц магнетита и их последующего извлечения для использования их в качестве контрастных агентов магнитно-резонансной томографии, для магнитной индукции гипертермии (при лечении рака костей), для направленной магнитной доставки лекарств, а также для магнитной сепарации лейкозных клеток из крови. В настоящее время магнитные наночастицы в основном получают методом мокрого химического осаждения, пиролизом и кристаллизацией стекла [123]. Кристаллизация стекла по сравнению с вышеперечисленными методами позволяет получить фазу чистого магнетита с частицами, гораздо меньших и поэтому более желаемых размеров (± 2 нм). Кроме

того, фиксация магнитных частиц в стеклообразной матрице обуславливает более легкую их транспортировку и хранение без повреждений. Для практических применений, таких как сепарация раковых клеток из крови человека, магнитные частицы могут по необходимости быть извлечены из стеклообразной матрицы, например путем спекания размолотого в порошок стекла в гидроксиде натрия [76].

Авторы [181] предполагают, что ввиду кристаллизующихся частиц магнетита в ЖНБС стеклянной матрице, приложение магнитного поля может обеспечить интенсивный нагрев, вследствие рассеяния энергии в ходе циклов намагничивания. В результате чего, ЖНБС стекла могут быть перспективны в качестве базы для стеклокерамики для получения новых инновационных нагревательных элементов, в виде пластин индукционного нагрева, например, в качестве частей поверхностей кухонных плит.

ЖНБС стекла также являются перспективными матрицами для *in situ* синтеза в них ферромагнитных полупроводниковых нанокристаллов CdS , $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, PbSe , $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$, PbS и $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ ввиду их более высокой устойчивости к кристаллизации, чем например, у алюмофосфатных стекол [182]. Авторы [180–182] указывают на возможность использования ЖНБС стекол в качестве строительных материалов, огнеупоров, а также для приготовления пигментов. В работе [182] отмечается потенциал применения таких стекол в качестве магнитооптических компонентов устройств, основанных на использовании эффекта Фарадея.

Высококремнеземные стекла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ с содержанием оксида железа более 15 мас. % показали свою пригодность для получения из них пористых магнитных матриц [6, 183, 184] как базовой составляющей композитных материалов – мультиферроиков (могут применяться в спинтронике как элементы памяти STT-RAM (Spin Torque Transfer RAM)).

В случае если высококремнеземные ЖНБС стекла содержат малое количество Fe_2O_3 и склонны к метастабильной ликвации, проходящей по спинодальному механизму, они пригодны для создания термостабильных ПС, которые могут быть использованы в качестве фильтров, носителей катализаторов, а после спекания могут служить заменой кварцевому стеклу (так называемые кварцоидные стекла) [185]. Стекла такого типа в зависимости от наличия или отсутствия добавок в исходных ПС применяются для изготовления оптических волноводов, фотохромных материалов, магнитооптических стекол, стекловолокон, термостойких светофильтров и др. [5]

Очевидно, что изучение свойств и структуры стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ представляет не только фундаментальный, но и практический интерес.

Боросиликатные стекла обладают специфическими свойствами ввиду того, что в них присутствуют два оксида стеклообразователя. Бор в данном случае обладает особой

структурной ролью, которая связана с переходом от $[\text{BO}_3]$ треугольников к тетраэдрам $[\text{BO}_4]$. Такой переход может происходить при введении одновалентного катиона, такого как Na^+ , который компенсирует заряд B^{3+} в тетраэдрической координации. То есть, атомы бора окружены или тремя или четырьмя атомами кислорода, в то время как каждый кислород окружен не менее чем двумя сеткообразующими катионами. Оксиду бора требуется оксид модификатор для перевода в четверную координацию по кислороду – количество четырехкоординированного бора в НБС стеклах, очевидно, зависит от концентрации натрия в стекле, добавка каждого щелочного иона может привести к образованию одного тетраэдрически координированного бора, скорее, чем немостикового кислорода, так как щелочные ионы предпочтительнее связываются с четырехкоординированным бором.

Этот механизм, кроме того, может зависеть от наличия других катионов, например железа. Ранее в п. 1.2.1. было показано, что даже при отсутствии дополнительного восстановителя ионы железа присутствуют в боросиликатных стеклах в двух валентных состояниях (Fe^{2+} и Fe^{3+}), соотношение которых зависит от температуры, химического состава и химических реакций, протекающих в щелочборосиликатной шихте при нагревании [186], а именно: $2\text{H}_3\text{BO}_3 = \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{SiO}_2 = \text{K}_2\text{SiO}_3 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{CO}_2$; $2\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + \text{O}_2$; $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$, вследствие чего вероятно образование сильных восстановителей – CO и H_2 , что, как указано в [186], подтвердилось результатами газового анализа стекла (суть метода – нагрев вакуумированного стекла до фиксированной температуры, измерение парциального давления выделившихся газов и хроматографическое определение их состава).

Знание окислительно-восстановительного соотношения ионов железа важно для контроля процесса кристаллизации и для оптимизации физико-химических свойств стекол. Также соотношение $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ имеет большое влияние на структурное расположение ионов железа в НБС стеклах. Трехвалентное железо может быть сеткообразователем, если оно находится в тетраэдрической координации, и модификатором в октаэдрической координации. Следовательно, координационное состояние железа может оказывать значительное влияние на структуру силикатной сетки. Кроме того, если ионы железа действуют как компенсатор заряда, это может вызвать изменения в локальной структуре бора. Четырехкоординированное трехвалентное железо также требует компенсации заряда, таким образом, должна существовать конкуренция между B^{3+} и Fe^{3+} за связь с ионами натрия [178, 187, 188].

В ЖНБС стеклах ионы Fe^{3+} и Fe^{2+} в основном имеют тетраэдрическую и октаэдрическую координацию соответственно, хотя для обоих катионов также проявляются и другие координационные состояния [3, 76, 175, 176, 189–192]. Введение оксидов железа в трехкомпонентные НБС стекла приводит к изменению состава и структуры силикатных и боратных компонент. Наблюдается включение $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_4]$ тетраэдрических групп в

кремнекислородный каркас. Заряженные тетраэдры $[\text{Fe}^{+3}\text{O}_4]$ не могут быть соседями, поэтому они со всех сторон экранируются тетраэдрами $[\text{SiO}_4]$ и прочно закрепляются в смешанном каркасе. Одновременно около железокремнекислородного каркаса закрепляется Na_2O в количестве, равном молярному содержанию Fe_2O_3 , так как требование электронейтральности предполагает образование комплексов $[\text{Fe}^{+3}\text{O}_4]^- \text{Na}^+$ [175, 177, 193, 194]. Происходит преобразование боросиликатных тетраэдрических групп $[\text{BO}_4]$ в тригональные $[\text{BO}_3]$ группы. Катионы Fe^{2+} локализируются в тригональных борокислородных группах боратной составляющей, часть катионов Na^+ переходит из групп $[\text{BO}_4]$ боратной составляющей в $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_4]$ группы для компенсации заряда, изменяется структурный мотив боратной компоненты. Внедрение групп $[\text{Fe}^{+3}\text{O}_4]$ в стеклообразный каркас вызывает его разрыхление вследствие больших размеров групп $[\text{Fe}^{+3}\text{O}_4]$ по сравнению с $[\text{SiO}_4]$: межатомные расстояния Si—O и Fe—O в них соответственно равны 1.61 и 1.87 Å [2, 82, 178, 193].

Структура НБС стекла может быть описана с точки зрения наличия в них BO_3 треугольников и тетраэдров BO_4 , соединенных с тетраэдрами Q_n (где $Q = \text{Si}$ и n число мостиковых атомов кислорода). Отношение BO_3/BO_4 сильно зависит от соотношения $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$, так как формирование единиц BO_4 требует компенсации заряда ионов B^{3+} ионами Na^+ . Поскольку ионы железа могут существовать в стекле в виде ионов модификаторов Fe^{2+} , или в виде ионов сеткообразователей Fe^{3+} , что требует компенсации заряда в тетраэдрической координации, окислительно-восстановительное равновесие форм железа в НБС стеклах должно иметь большое значение [175, 179, 187]. Однако в работах [3, 178, 179] сообщается о том, что доля бора в тетраэдрической координации практически не зависит от концентрации железа и его окислительно-восстановительного состояния.

По результатам исследований НБС стекол, содержащих от 0.5 до 15 мол. % Fe_2O_3 , в [195] методами Мессбауэровской спектроскопии, химического анализа и рентгеновского микроанализа были установлены к.ч. ионов железа в зависимости от отношений $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{O}/\text{Fe}_2\text{O}_3$. Показано, что при постоянном соотношении $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$, соотношение $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ — почти постоянно. Катионы Fe^{2+} в исследованных стеклах всегда находятся в шестерной координации по кислороду. Координационное число Fe^{3+} зависит не только от отношения $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$, но также от соотношения $\text{Na}_2\text{O}/\text{Fe}_2\text{O}_3$. При молярном соотношении $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3 \leq 1:5$, то есть, ниже или в области так называемой «борной аномалии» и при $\text{Na}_2\text{O} > \text{Fe}_2\text{O}_3$, ионы Fe^{3+} имеют в основном к. ч. равное 6. С увеличением содержания Na_2O , то есть за областью аномалии ($\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3 > 1:5$ и $\text{Na}_2\text{O} > \text{Fe}_2\text{O}_3$), растворимость Fe_2O_3 в щелочноборатной фазе увеличивается. Образование поляризованных связей B—O провоцирует тенденцию в комплексообразованию, что приводит к образованию $[\text{FeO}_4]^-$ многогранников Fe^{3+} , в которых железо обладает к.ч. равным 4.

В 1986 году Кручининым Ю. Д. с сотрудниками [8] была высказана гипотеза о существовании так называемого «железоборного эффекта» в ЖНБС стеклах, подтвержденная другими авторами в более поздних работах [3, 189, 196]. Под железоборным координационным эффектом понимается понижение к. ч. бора с 4 до 3 при введении оксидов железа в НБС стекла. Указанный эффект имеет место, когда слабо связанных анионов кислорода недостаточно для построения комплексов $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_{4/2}]^-\text{Na}^+$ и $[\text{BO}_{4/2}]^-\text{Na}^+$ всеми катионами Fe^{3+} и B^{3+} . Это явление объясняется следующим. В НБС стеклах доля четырехкоординированного бора определяется отношением $R = \text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$, так как Na_2O взаимодействует в первую очередь с B_2O_3 с образованием комплексов $[\text{BO}_{4/2}]^-\text{Na}^+$. В стеклах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ имеет место алюмоборный координационный эффект [29]. При недостатке щелочного оксида, прежде всего, образуются тетраэдрические комплексы $[\text{AlO}_{4/2}]^-\text{Na}^+$, а соответствующее количество катионов B^{3+} переходит в тройную координацию. Так как Fe_2O_3 в некоторой степени является аналогом Al_2O_3 (оба оксида являются сеткообразователями, способными создавать тетраэдрические группы) можно ожидать, что в НБС стеклах будет проявляться координационный эффект, аналогичный алюмоборному. Однако известно, что катионы Fe^{3+} в меньшей степени, чем катионы Al^{3+} , участвуют в построении стеклообразного каркаса.

Катионы в стеклах способны создавать тетраэдрические координационные группы, когда соотношение ионных радиусов (по Полингу) $R_k^{n+} : R_o^{2-}$ находится в пределах $(0.225 \div 0.414)$, и октаэдрические группы, когда $R_k^{n+} : R_o^{2-} = (0.414 \div 0.645)$. Катионы Si^{4+} , Al^{3+} , B^{3+} и Fe^{3+} по способности образовывать тетраэдрические группы располагаются в следующем порядке: $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{B}^{3+}$. Катионы Fe^{3+} первыми переходят в тетраэдрическую координацию по сравнению с катионами бора, поскольку соотношение радиусов ионов $R_k^{n+} : R_o^{2-}$ для катионов Fe^{3+} равно 0.457 и находится в 2 раза ближе к предельным значениям требуемого интервала для к.ч. равного 4, чем для катионов B^{3+} (0.143). При этом для перевода катионов Fe^{3+} в тетраэдрическую координацию необходимо соблюдение соотношения $\text{Na}_2\text{O} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1$, для катионов B^{3+} соотношение $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ должно быть равно или больше 1.5 [189, 196].

Последовательное увеличение концентрации оксидов железа приводит к уменьшению количества групп $[\text{BO}_4]$ и их переходу в группы $[\text{BO}_3]$. Превращение борокислородных тетраэдрических групп в тригональные происходит одновременно с образованием железокислородных тетраэдрических групп $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_4]$. Образование тетраэдров $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_4]$ возможно только за счет слабо поляризованных ионов кислорода, вносимых с Na_2O . Поэтому трехвалентное железо может входить в кремнекислородный каркас в виде структурно-химических комплексов $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_{4/2}]^-\text{Na}^+$. Координационное состояние бора должно определяться соотношением $(\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3)/\text{B}_2\text{O}_3$, которое значительно снижается с введением оксидов железа. С уменьшением указанного соотношения возрастает количество тригональных

борокислородных групп, несмотря на уменьшение общего содержания B_2O_3 [8]. Перестройка частиц $\text{Fe}^{3+}(6)$ в $\text{Fe}^{3+}(4)$ происходит до перестройки $\text{B}^{3+}(3) \rightarrow \text{B}^{3+}(4)$. В то же время, это изменение идет более вяло, чем процессы $\text{Al}^{3+}(6) \rightarrow \text{Al}^{3+}(4)$, или даже $\text{Ga}^{3+}(6) \rightarrow \text{Ga}^{3+}(4)$, и в отличие от последних не заканчивается, так как примерно половина ионов Fe^{3+} так и остается в октаэдрическом окружении. При этом небольшая часть катионов железа находится в состоянии Fe^{2+}O_6 [189].

В разделе 1.1. настоящего обзора показано, что стекла тройной НБС системы в определенном диапазоне составов обладают ликвационной несмешиваемостью. В процессе термообработки в стекле происходит разделение на две фазы – кремнеземную и натриевооборотную. Чтобы усилить процесс фазового разделения в НБС стеклах, иногда добавляют ионы переходных и редкоземельных металлов (Fe, Cu, Cr, Nd, Co, Ni и др.) в исходное стекло. Ионы переходных металлов, в частности железо, благодаря своей высокой поляризационной способности содействуют фазовому разделению, и при ликвации преимущественно концентрируются в натриевооборотной фазе [180, 185, 195, 197]. Ожидается, что степень окисления железа в ЖНБС стеклах должна оказывать влияние на тенденцию к несмешиваемости, ввиду того, что Fe^{2+} и Fe^{3+} имеют разные силы поля катиона и различные к.ч. в стекле [174]. Известно, что температура ликвации меняется с изменением силы поля катиона добавленных ионов. Показано, что введение Fe_2O_3 в НБС стекла приводит к понижению температуры ликвации [170, 174]. Однако в [198] при сосуществовании двух валентных состояний на зависимости $T_{\text{л}}$ от отношения Fe^{+2} к общему валовому содержанию железа наблюдается минимум. Такое поведение характерно и для стекол, содержащих молибден. Это похоже на полищелочной эффект. Поэтому, данное явление авторами было решено назвать «эффект смешанных валентностей» или поливалентный эффект, который они связывают с образованием кластеров, таких как $\text{Fe}^{+3} \cdot \text{Fe}^{+3}$ или $\text{Fe}^{+2} \cdot \text{Fe}^{+2}$.

Ликвация в ЖНБС стеклах может идти по бинодальному [76, 175, 180, 199] и спинодальному механизмам [4, 6, 197, 199–203].

В случае бинодального фазового разделения в процессе охлаждения формируются вкрапления, обогащенные оксидами бора и железа. Размеры этих ликвационных областей для НБС стекол, содержащих помимо железа еще Al_2O_3 , лежали в диапазоне 100-1000 нм [76, 180]. Более высокая скорость охлаждения приводит к образованию более мелких по размеру ликвационных капель. Причем ликвационные капли играют роль исходных центров кристаллизации, которая усиливается благодаря высокой концентрации железа [175]. В большинстве случаев внутри этих аморфных капель, кристаллизуются многочисленные агломераты и мелкие сферические частицы магнетита, обладающие магнитными свойствами [76, 180, 199]. Причем наличие бинодального механизма ликвации позволяет облегчить

извлечение сформировавшихся магнитных частиц из матрицы стекла, и обуславливает их возможное применение для производства магнитных жидкостей или красителей (чернил) [180].

При спинодальном фазовом разделении в ЖНБС стеклах в результате определенной термообработки формируется двухкаркасная структура с взаимопроникающими фазами – кремнеземной и натриевообратной. Железо может входить в состав обеих фаз [194, 197, 202]. В случае маленькой концентрации введенного Fe_2O_3 в пределах ликвационных областей наблюдается появление неких кластеров, влияющих на поглощение стекол в УФ области спектра [200]. При более высокой концентрации оксида железа (15 до 25 мас. %) на фоне двухкаркасной ликвационной структуры формируются кристаллическая железосодержащая фаза, обладающая магнитными свойствами (магнетит – Fe_3O_4) [4, 6, 9, 199, 203]. Проявление спинодального механизма ликвации обуславливает пригодность ЖНБС стекол для производства магнитных пористых матриц и для создания нанокompозитных мультиферроидных материалов на их основе [199].

С увеличением концентрации оксидов железа в НБС стеклах наблюдается рост тенденции к кристаллизации при термообработке [2, 176, 190]. Формирование кристаллических фаз зависит от соотношения $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ [1]. В большинстве случаев единственной кристаллической фазой является магнетит [4, 6, 76, 82, 184, 189, 194]. При более низких температурах термообработки (например, 485 °С) магнетит кристаллизуется с размерами частиц 7–20 нм. Более высокие температуры выдержки (700 °С) приводят к образованию большего количества частиц и более крупных по размеру кристаллов [4]. Магнетит в НБС стеклах имеет достаточно высокую дефектность структуры (нестехиометрический состав) [195, 202].

В определенных условиях (например, в окислительной атмосфере при 600 °С [4]) возможно окисление магнетита до гемемита. ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [4, 180, 196].

При определенной концентрации Fe_2O_3 в исходной шихте в процессе варки и термообработки в НБС стеклах может стабилизироваться фаза $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [202, 204]. Фаза $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ является очень редко наблюдаемой формой оксида железа (III), которая термически метастабильна — выше температуры 500 °С переходит в гематит, при комнатной температуре является парамагнетиком, что отличает его от всех остальных форм Fe_2O_3 . Температура Нееля, ниже которой $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ проявляет антиферромагнитные свойства, согласно разным источникам лежит в интервале температур 100–119 К [202]. Авторами [199, 202, 204] было определено, что в стекле состава $5\text{Na}_2\text{O}\cdot 20\text{B}_2\text{O}_3\cdot 60\text{SiO}_2\cdot 15\text{Fe}_2\text{O}_3$ (мас. %) содержится 23 ± 6 мас. % $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ от общей концентрации оксидов железа, с дифракционными размерами частиц 208 ± 10 Å.

При наличии трехвалентного железа в ЖНБС стеклах в шестикоординированном состоянии, в щелочнообратной фазе выделяются игольчатые кристаллы антиферромагнитного

оксида α -Fe₂O₃. Величины пиков на дифрактограммах, соответствующих α -Fe₂O₃, изменяются пропорционально изменению содержания в стеклах координационных групп [Fe³⁺O₆]. Стекла при этом имеют ржаво-коричневый цвет [195, 196].

Помимо указанных выше кристаллических фаз в ЖНБС стеклах при определенных условиях могут также формироваться ϵ -Fe₂O₃ [196], β -кристобалит [195], метаборат железа, метаборат натрия [2], а также Fe₂²⁺Fe³⁺BO₅ и γ -Na₂SiO₅ [1].

Добавка Fe₂O₃ в НБС стекла увеличивает их устойчивость к кислоте и воде [2, 193]. Это может происходить по нескольким причинам. Во-первых, изменение энергетических и структурных состояний катионов Na⁺, переходящих из боратной составляющей в комплексы [Fe³⁺O₄]Na силикатной составляющей, резко снижает скорость их выщелачивания. Во-вторых, локализация катионов Fe²⁺ у борокислородных треугольников боратной компоненты облегчает фиксацию оксида бора. В-третьих, включение [Fe³⁺O₄] тетраэдров в железо-кремнекислородный каркас приводит к развитию и последующему улучшению защитных свойств поверхностной железо-кремнекислородной пленки, которая мешает растворению обоих оксидов (Na₂O и B₂O₃) [2, 85, 193].

При выщелачивании стекла с добавкой железа от 2 мас. % в деионизированной воде при 90 °С в течение 12 часов уменьшаются потери веса. Скорость выхода ионов натрия с увеличением времени выщелачивания для железосодержащего стекла сначала увеличивается, а потом выходит на плато [170]. Извлечение ионов натрия осуществляется путем ионного обмена между катионами натрия в стекле и ионами водорода в растворе [205].

Согласно п. 1.1.3.3. настоящего обзора химическая проработка двухфазных НБС стекол с двухкаркасной структурой позволяет удалить из них нестойкую натриевоборатную фазу с образованием ПС. По данным работы [185] при выщелачивании стекла 7Na₂O–23B₂O₃–70SiO₂–Fe₂O₃ с малым исходным содержанием оксида железа (от 0.007 до 0.7 мас. %) в 3 н. растворе HCl удаляется \approx 90% ионов железа. Показано, что с увеличением содержания Fe₂O₃ в стекле степень перехода его в раствор при выщелачивании уменьшается от 85-90 до 70%, что может объясняться двумя причинами. Во-первых, возможно изменение распределения железа между боратной и кремнеземной фазами при ликвации. Во-вторых, возможна адсорбция ионов Fe на внутренней кремнеземной поверхности пор образующегося стекла, не удаляемых при промывке водой (в глобулах вторичного кремнезема). В пользу об адсорбционной задержке ионов в порах говорит тот факт, что степень извлечения железа при выщелачивании зависит и от объема стекла – увеличение толщины образцов приводит к снижению выхода железа в раствор при химической обработке. Таким образом, наличие коллоидного кремнезема в порах снижает выход ионов железа при выщелачивании. Также в [185] показано, что количество переходящих в раствор ионов Fe практически не зависит от $T_{т.о.}$ исходного стекла. При использовании разных

минеральных кислот при выщелачивании, а именно 0.5-3 н. HCl, 3 н. HNO₃, 3 н. H₂SO₄, анализ кислотных вытяжек показал отсутствие заметных различий в степени извлечения ионов железа.

Согласно [197] в ходе фазового разделения ионы железа мигрируют в натриево-боратную фазу, только если они находятся в положении модификаторов. Они легко удаляются из стекла в процессе выщелачивания. При этом ионы Fe³⁺, встраивающиеся в кремнекислородный каркас, в процессе фазового разделения не переходят в боратную фазу, и соответственно не удаляются в процессе выщелачивания. Действительно, при выщелачивании НБС стекла с добавками от 0.5 до 15.0 мол. % сверх ста процентов в 1 н HCl при 95 °С, экстрагируемая натриевоборатная содержала все количество Fe²⁺, а также часть Fe³⁺. Устойчивая кремнеземная фаза, после проработки имела красный цвет [195]. При повышении нормальности соляной кислоты от 1 до 7 наблюдались аналогичные результаты. Однако при использовании 10 н. HCl оставшийся после проработки кремнеземный продукт не был окрашен. В ходе более подробных исследований было продемонстрировано, что кристаллический гематит α-Fe₂O₃ во время химического травления в 1 н HCl адсорбируется на высокореакционной поверхности вторичного кремнезема, и таким образом имитируется наличие трехвалентного оксида железа в каркасе стекла. Концентрация 1-7 н HCl недостаточна, чтобы удалить адсорбированный гематит с поверхности вторичного кремнезема.

В [6] и [206] была исследована химическая устойчивость ЖНБС стекла состава (мас. %) 5Na₂O·15B₂O₃·60SiO₂·20Fe₂O₃, обладающего двухкаркасной структурой с кристаллическими включениями магнетита. Извлечение натрия осуществляется за счет процессов ионного обмена катионов из стекла и раствора. Экспериментальный выход бора был меньше теоретического, что может быть обусловлено частичным нахождением его в кремнеземной фазе стекла, либо неполным его извлечением из химически нестойкой фазы стекла вследствие переосаждения в порах. Кремнезем, составляющий основу химически стойкого каркаса стекла, практически не переходит из стекла в 3М раствор HCl, благодаря чему возникает возможность получения ПС с сохранением первоначальных геометрических размеров образца. Возможно, Fe₂O₃ в ходе фазового разделения переходит преимущественно в химически нестойкую натриевоборатную фазу стекла. Однако в ходе выщелачивания исследованного стекла при указанных условиях, могут быть получены железосодержащие ПС со средним диаметром $D = 5$ нм и пористостью $W = 0.3$ см³/см³. При последующей проработке в водном растворе КОН при комнатной температуре железо также остается в стекле в виде кристаллических агломератов магнетита, что обуславливает получение магнитных ПС на базе исследованного состава с бимодальной структурой пор (средние диаметры пор $D_1 \sim 5$ нм и $D_2 \sim 50 \div 60$ нм) и относительной пористостью ~ 0.6 .

Тепловому расширению, вязкости и характеристическим температурам ЖНБС стекол посвящено совсем небольшое количество работ. Например, в [85] показано, что при увеличении содержания Fe_2O_3 более 5% в НБС эмали происходит понижение вязкости. При постепенном усложнении состава стекол системы $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ путем введения различных добавок (MnO , CaO , MgO , Li_2O , Al_2O_3 , CuO и ZnO) и в том числе FeO и Fe_2O_3 дилатометрические температуры стеклования и начала деформации уменьшаются, что объясняется модифицирующей структурной ролью вводимых оксидов [205]. Также авторы считают, что стекла становятся более «короткими» так как интервал между T_g и $T_{н.д.}$ сокращается от 50 до 20 К.

Работы [10, 207–212] посвящены исследованию методом дилатометрии ЖНБС стекол, составы которых приведены в таблице 1. Указанные стекла были термообработаны по различным режимам: 550 °С в течение 122 часов, 650 °С – 10 ч и 700 °С – 2 ч. На снимках ПЭМ этих стекол наблюдается как двухкаркасная, так и капельно-матричная двухфазная структура с включением агломератов железа.

Таблица 1. Составы железосодержащих натриевоборосиликатных стекол, исследованных в [207–212]

| Состав по анализу мол. % | | | | | |
|--------------------------|----------------|------------------------|-----------------------|-------------------------|--------------|
| стекло | SiO_2 | B_2O_3 | Na_2O | Fe_2O_3 | FeO |
| 1 | 60.54 | 19.89 | 5.71 | 8.14 | 5.73 |
| 2 | 70.12 | 13.53 | 5.24 | 6.50 | 4.61 |
| 3 | 68.61 | 18.76 | 5.01 | 5.05 | 2.58 |
| 4 | 62.63 | 20.52 | 6.94 | 6.32 | 3.60 |
| 5 | 70.93 | 12.98 | 6.59 | 6.31 | 3.19 |

У большинства исследованных стекол на дилатометрических кривых наблюдается два интервала стеклования (то есть две температуры стеклования T_{g1} и T_{g2}), что говорит о наличии в стекле второй фазы. T_{g1} для первых трех стекол практически не изменяется (или меняется в пределах погрешности измерений) при различных режимах тепловой обработки. Это может свидетельствовать о том, что состав легкоплавкой фазы, образовавшийся в стеклах после синтеза, не меняется при дальнейших термообработках, а происходит лишь изменение соотношения объемов легко- и тугоплавкой фаз и/или изменение размеров и/или состава, присутствующих в стеклах образований железа. Для стекол 4 и 5 значения T_{g1} для различных термообработок отличаются, что может указывать как на изменение составов легко- и тугоплавкой фаз при изменении температуры выдержки, так и на влияние образований железа, наблюдающихся на снимках ПЭМ, на фазовое разделение. Для образцов стекол с тепловой обработкой 700 °С (2 ч) на дилатометрических кривых в области температур 150-200 °С наблюдается значительный скачок относительного расширения, объяснения которому не дается. Термообработка изученных стекол при температурах 550, 650 и 700 °С вызывает

образование агломератов железа, в том числе, кристаллических, что может приводить к разрушению стекла.

Сведения об электрических свойствах ЖНБС стекол в известной литературе крайне ограничены. Однако для стекол как с малым (до 24 мол. %), так и с высоким содержанием кремнезема (более 60 %) показано, что кристаллизация снижает электросопротивление, то есть увеличивает электропроводность и снижает E_a [1, 11, 210, 211]. При постоянном содержании оксида железа, решающее значение на величину удельного сопротивления оказывает соотношение Fe^{3+}/Fe^{2+} . С увеличением $T_{т.о.}$ проявляется тенденция к повышению электропроводности и уменьшению E_a [1, 213].

Увеличение доли B_2O_3 в высококремнеземных стеклах приводит к снижению электропроводности [178, 213]. В НБС стеклах электропроводность возникает в результате миграции ионов Na^+ через сетку стекла. Поэтому замена Na_2O на оксид бора приводит к уменьшению числа «свободного» натрия, что вызывает уменьшение электропроводности. Чуть более низкая проводимость восстановленных образцов по сравнению с окисленными, таким образом проявляется из-за того, что промежуточные пары легче образуются между Na^+ и Fe^{3+} , благодаря его роли компенсатора заряда, чем с Fe^{2+} .

В целом, в высококремнеземных ЖНБС стеклах роль железа в электропроводности невелика, что подтверждается полученными значениями E_a , которые меняются незначительно (от 0.9 до 1.2 эВ) и схожи со значениями для НБС стекол без добавок [11, 178, 210, 211]. Только для стекла 1 (см. таблицу), термообработанного при 650 °С, 10ч и 700 °С, 2ч (E_a равна 0.7 и 0.5 эВ, соответственно) наблюдается излом на зависимости $\log\sigma = f(1/T)$, что может свидетельствовать о смене механизма проводимости, поэтому стекло 1 предположительно проявляет смешанный тип проводимости (ионно-электронный) [11, 210, 211].

Как было описано выше, при химической проработке стекла 2 (см. таблицу) в HCl было получено микропористое стекло (МИП). При последующей обработке МИП образца в КОН получается макропористое стекло (МАП). Исследование электропроводности этих пористых матриц показало, что E_a стекла МИП равна 0.68 эВ, а стекла МАП – 0.83 эВ [6, 183]. При этом E_a двухфазного стекла составила 0.98 эВ [11]. Для стекла МАП величина электрической проводимости примерно на 15 порядков величины меньше, чем электропроводность кристаллического магнетита. В то же время авторы [6] отмечают, что поскольку вклад ионов натрия в проводимость ПС (по сравнению с двухфазным стеклом) уменьшается вследствие удаления большей их части в результате химического травления стекла, можно полагать, что проводимость стекла МАП в определенной степени может быть обусловлена упорядочением зарядов в магнетите, химическую формулу которого в ионном виде можно представить как $Fe^{3+}[Fe^{2+}, Fe^{3+}]O_4$.

Заключение по главе 1

Анализ литературы показал, что свойства базовой НБС системы исследованы довольно хорошо. Однако сведения о четырехкомпонентной ЖНБС системе ограничены и не имеют систематического характера. Тем не менее, очевидно, что исследование таких стекол представляет большую практическую значимость для эмалировочной промышленности, медицины, микро- и нанoeлектроники, при захоронении радиоактивных отходов, и др. Несмотря на это, количество планомерных работ по изучению физико-химических свойств и фазового разделения в данной четырехкомпонентной системе в литературе невелико. Для таких стекол в высококремнеземной области сведения о структуре и свойствах с систематической заменой оксидов бора или натрия на Fe_2O_3 отрывочны. Дилатометрическим характеристическим температурам и вязкости ЖНБС стекол посвящено совсем небольшое количество работ, большая часть из которых выполнена при участии автора диссертации. В то время как числовые значения температур стеклования играют исключительную роль при формировании баз данных по стеклам различных систем (например, SciGlass). Сведения об электрических свойствах ЖНБС стекол в литературе крайне ограничены. Информации о диаграмме состояния и области метастабильной ликвации в ЖНБС системе не обнаружено. Между тем, такие знания необходимы, чтобы осуществлять направленный выбор составов и режимов тепловой обработки стекол при создании материалов с заданными свойствами, не прибегая при этом к длительным и энергозатратным поисковым исследованиям. Все вышесказанное указывает на необходимость проведения настоящей работы. В связи с этим цель работы заключалась в исследовании фазового разделения в стеклообразующей системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ путем изучения физико-химических свойств НБС стекол составов, лежащих на разрезе 70 мол. % SiO_2 , и модифицированных введением Fe_2O_3 в количестве от 0.3 до 10 мол. % и исследования морфологии ликвационных фаз в зависимости от тепловой обработки указанных стекол в интервале температур 550-700 °С.

ГЛАВА 2. Объекты исследования и методики эксперимента

2.1. Объекты

Объектами исследования являлись стекла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ трех серий:

- 1) $8\text{Na}_2\text{O} \cdot (22-x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{SiO}_2 \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3$, где x изменяется от 0.3 до 10 мол. %;
- 2) $(8-x)\text{Na}_2\text{O} \cdot 22\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{SiO}_2 \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3$, где содержание Fe_2O_3 меняется от 2 до 6 мол. %;
- 3) $(16-x)\text{Na}_2\text{O} \cdot 14\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{SiO}_2 \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3$, с содержанием оксида железа от 2 до 10 мол. % (таблица 2),

а также стекла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ двух серий:

- 1) с постоянным суммарным содержанием щелочных оксидов 6 мол. % $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (6-x)\text{K}_2\text{O} \cdot 34\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{SiO}_2$ (составы 1 – 5 в таблице 3);
- 2) серия $x\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{K}_2\text{O} \cdot (40-2x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{SiO}_2$ с эквимольным содержанием щелочных оксидов, от 2 до 5 мол. % каждого (составы 5 – 7 в таблице 3).

Таблица 2. Составы железосодержащих натриевоборосиликатных стекол, исследованных в настоящей работе по синтезу, мол. %.

| Обозначение стекла* | SiO_2 | B_2O_3 | Na_2O | Fe_2O_3 |
|---------------------|----------------|------------------------|-----------------------|-------------------------|
| Серия 1 | | | | |
| 8/70-0.3 | 70 | 21.70 | 8 | 0.3 |
| 8/70-2 | 70 | 20 | 8 | 2 |
| 8/70-3 | 70 | 19 | 8 | 3 |
| 8/70-4 | 70 | 18 | 8 | 4 |
| 8/70-6 | 70 | 16 | 8 | 6 |
| 8/70-8 | 70 | 14 | 8 | 8 |
| 8/70-10 | 70 | 12 | 8 | 10 |
| Серия 2 | | | | |
| 22/70-2 | 70 | 22 | 6 | 2 |
| 22/70-4 | 70 | 22 | 4 | 4 |
| 22/70-6 | 70 | 22 | 2 | 6 |
| Серия 3 | | | | |
| 14/70-2 | 70 | 14 | 14 | 2 |
| 14/70-4 | 70 | 14 | 12 | 4 |
| 14/70-6 | 70 | 14 | 10 | 6 |
| 14/70-10 | 70 | 14 | 6 | 10 |

*Числа в обозначении стекла соответствуют для первой серии: первое – содержанию оксида натрия, второе через дробь – оксида кремния, и последнее через тире – содержанию Fe_2O_3 по синтезу, мол. %. Для второй и третьей серии: первое – содержанию оксида бора, мол. %, соответствие остальных чисел аналогично обозначениям серии 1.

Стекла синтезировали методом варки из шихты в платиновых тиглях в силитовой печи с механическим перемешиванием по режимам, указанным в таблице 4, после чего их отливали на металлическую пластину. Полученные стекла отжигали в муфельной печи, затем образцы охлаждались вместе с печью до комнатной температуры. Далее стекла подвергались дополнительной термообработке в муфельной печи для инициации процесса фазового разделения по режимам, приведенным в таблице 4. Стекла, не подвергнутые дополнительной термообработке (прошедшие только отжиг), в дальнейшем называются исходными.

Таблица 3. Составы исследованных натриевокалиевоборосиликатных стекол по синтезу и плотность

| № ст.* | По синтезу, мол. % | | | | По синтезу, мас. % | | | | Плотность**, г/см ³ |
|--------|--------------------|------------------|-------------------------------|------------------|--------------------|------------------|-------------------------------|------------------|--------------------------------|
| | Na ₂ O | K ₂ O | B ₂ O ₃ | SiO ₂ | Na ₂ O | K ₂ O | B ₂ O ₃ | SiO ₂ | |
| 1 | 6 | - | 34 | 60 | 5.86 | - | 37.31 | 56.83 | 2.141 |
| 2 | 4 | 2 | 34 | 60 | 3.87 | 2.94 | 36.93 | 56.26 | 2.142 |
| 3 | 2 | 4 | 34 | 60 | 1.92 | 5.82 | 36.57 | 55.69 | 2.144 |
| 4 | - | 6 | 34 | 60 | - | 8.65 | 36.21 | 55.14 | 2.149 |
| 5 | 3 | 3 | 34 | 60 | 2.89 | 4.39 | 36.75 | 55.97 | 2.140 |
| 6 | 2 | 2 | 36 | 60 | 1.93 | 2.93 | 39.02 | 56.12 | 2.093 |
| 7 | 5 | 5 | 30 | 60 | 4.79 | 7.27 | 32.26 | 55.68 | 2.253 |

*- цифра соответствует порядковому номеру варки

**-методика определения плотности приведена в разделе 2.2.2.

Таблица 4. Параметры синтеза исследованных стекол

| Система | Na ₂ O–K ₂ O–B ₂ O ₃ –SiO ₂ | Na ₂ O–B ₂ O ₃ –SiO ₂ –Fe ₂ O ₃ |
|---|--|---|
| Шихта реактивы | Na ₂ CO ₃ марки «осч» | |
| | H ₃ BO ₃ марки «чда» | |
| | SiO ₂ в виде молотого кварцевого стекла | |
| | KNO ₃ марки «осч» | Fe ₂ O ₃ марки «чда» |
| Расчет шихты, г | 180–200 | 170–250 |
| Температура засыпок, °С | 1200–1300 | 1200–1450 |
| Температура варки, °С | 1300–1380 | 1500–1550 |
| Время варки, ч | 1 | 2–4 в зависимости от состава |
| Температура отжига, °С | 490 | 510–550 |
| Время отжига, мин | 5 | 5–15 |
| Дополнительная термообработка T, °С / t, ч | 550/24 | |
| | 550/144 | |
| | 650/10 | |
| | 700/2 | |

Из стекол серии 1 (все составы) и серии 2 (содержащих 2 и 4 мол. % Fe₂O₃), термообработанных по режиму 550 °С, 144 ч в результате химического травления пластин размерами 10×10×1 мм в 3М растворе HCl при кипячении были получены пористые стекла (ПС). При дальнейшем спекании ПС в электрической печи при температуре 870 °С в течение 15 мин. до полного схлопывания пор были получены кварцoidные стекла (КС). Линейная усадка образцов при спекании составила ≈ 11 %.

2.2. Методы

2.2.1. Методы химического анализа

Для определения количественного состава синтезированных и исследованных материалов были использованы различные методы. Содержание SiO_2 в исходных стеклах и ПС с точностью ± 0.08 отн. % устанавливали гравиметрическим методом [214]. Потенциометрическое титрование применяли для определения количества B_2O_3 в стеклах, ПС и выщелачивающих растворах [215]. Точность метода ± 0.4 отн. % Валовое содержание железа в стеклах и ПС находили комплексонометрическим титрованием с точностью ± 1 отн. % [216]. Степень окисления железа рассчитывали после определения двухвалентного железа из отдельной навески [217]. Концентрацию натрия в стеклах, ПС и выщелачивающих растворах измеряли эмиссионным пламеннофотометрическим методом на спектрометре ICE 3000. Точность измерения ± 2 отн. % [218]. Химический анализ стекол был выполнен в группе аналитической химии Лаборатории физической химии стекла ИХС РАН.

2.2.2. Методы исследования структуры

Структура синтезированных стекол была исследована методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в режиме «на просвет» на приборе ЭМ-125 ОАО SELMI, при ускоряющем напряжении 75 кВ (разрешающая способность ~ 10 нм), с использованием метода платино-угольных реплик, в соответствии с процедурой, описанной в [5, с. 68]. Исследования проведены научным сотрудником Лаборатории структурной химии оксидов ИХС РАН Дроздовой И. А.

Идентификация кристаллических фаз в стеклах выполнялась методом рентгенофазового анализа (РФА) на установке ДРОН-2.0, излучение CuK_α научным сотрудником Лаборатории строения и свойств стекла ИХС РАН Поляковой И. Г.

Плотность (ρ) двухфазных стекол определялась при комнатной температуре методом гидростатического взвешивания в воде в качестве инертной жидкости, погрешность измерения (± 0.005 г/см³).

Оптическая плотность и спектры пропускания были измерены на спектрофотометре СФ-2000 в диапазоне 190–1100 нм с шагом 0.115 нм. Режим съемки – прецизионный, количество циклов накопления – 5. В измерениях использовались образцы размерами 10×10 мм², толщиной 1 мм. Наблюдалась воспроизводимость результатов при измерении параллельных образцов.

2.2.3. Метод дилатометрии

2.2.3.1. Определение характеристических дилатометрических температур двухфазных стекол

Для всех стекол, как исходных, так и прошедших термообработку, на кварцевом дилатометре-вискозиметре с малым измерительным усилием (0.05Н) системы Черноусова – Ключева [219] при нагревании образцов со скоростью 3 ± 0.2 °С/мин в температурном интервале от комнатной температуры до начала деформации образцов (600–750 °С) были сняты дилатометрические кривые. Для каждой термообработки измеряли не менее 2-х образцов размерами (6-8)×(3-4)×(6-8) мм. По полученным дилатометрическим кривым были определены: температура стеклования (T_g) – по пересечению продолжений прямых, аппроксимирующих близкие к линейным участки выше и ниже интервала стеклования, и температура начала деформации ($T_{н.д.}$) – по положению максимума на дилатометрической кривой. Погрешность определения T_g составляет $\pm (3-5)$ °С, а $T_{н.д.}$ – $\pm (5-10)$ °С [32].

2.2.3.2. Исследование усадки пористых стекол

На кварцевом дилатометре-вискозиметре с малым измерительным усилием (0.05Н) системы Черноусова – Ключева [219] была исследована усадка ПС в процессе их спекания при скорости нагрева 3 °С/мин на образцах толщиной 3–6 мм.

2.2.3.3. Исследование вязкости кварцoidных стекол и однофазных стекол

Измерение вязкости выполнено методом изгиба на кварцевом дилатометре-вискозиметре с малым измерительным усилием (0.05Н) системы Черноусова – Ключева [219] в интервале 10^{11} – 10^{13} П. При проведении эксперимента регулировка и измерение температуры осуществлялись с точностью ± 1 °С. Погрешность определения вязкости $\pm 0.05 \lg(\eta, \text{П})$. В случае однофазных железосодержащих стекол серии 3, были использованы образцы в виде штабиков размерами (31-33)×(4-5)×(4-5) мм, а при исследовании вязкости КС – размерами 33×2.5×2.5 мм. Энергия активация вязкого течения (E_η) рассчитывалась как тангенс угла наклона прямой $\lg \eta = f(1/T)$.

2.2.4. Метод изучения электрических свойств двухфазных стекол

Измерения электропроводности проводили в медной ячейке в соответствии с методикой [44]. Удельное объемное электрическое сопротивление (ρ) измеряли при постоянном токе на шлифованных образцах в виде плоскопараллельных пластин размерами (6-11)×(10-15) и толщиной (4-6) мм, с использованием графитовых электродов. Измерения проводили с помощью тераомметра Е6-13М в интервале температур от комнатной до 420 °С при нагревании и при охлаждении образцов в электрической печи со скоростью 5 град/мин. Режимы нагревания контролировались с помощью терморегулятора ПТР-812. Для предотвращения поляризации в процессе измерения менялась полярность. Наблюдалась воспроизводимость результатов при измерении параллельных образцов. Электропроводность (σ) определялась как величина обратная сопротивлению. Полученные зависимости логарифма электропроводности $lg\sigma$ от обратной температуры ($1/T$) хорошо аппроксимировались прямыми линиями в соответствии с уравнением

$$lg\sigma = a + b \cdot (1/T), \quad (3)$$

Коэффициенты a и b в уравнении прямой рассчитаны методом наименьших квадратов в программном пакете OriginPro8.6_32Bit. Расчет энергии активации (E_a) проводился по стандартной методике [44] с использованием уравнения Аррениуса (формула 1).

2.2.5. Методы определения химической устойчивости двухфазных стекол

Для исследования химической устойчивости были взяты образцы двухфазных стекол, термообработанных при 550 °С, 144 ч. Выщелачивание проводили в 3М растворе HCl при кипячении в условиях термостатирования (± 1 °С) без принудительного перемешивания в течение 7 часов. Выщелоченные образцы промывали в дистиллированной воде в течение 5-ти суток. Затем полученные пористые стекла сушили при 120 °С в течение 1 ч.

В процессе проработки двухфазных стекол были исследованы скорость роста толщины проработанного слоя h с помощью оптического микроскопа МИН-8 с окулярмикрометром (с ценой деления 0.016 и 0.0375 мм), на полированных образцах в виде пластин размерами 10×10×(1-3) мм.

Также была изучена кинетика перехода компонентов стекла (Na, B, Si, Fe) в кислотный раствор (при выщелачивании полированных пластин стекол размерами $10 \times 10 \times 1$ мм). В течение кислотной проработки стекла через определенные промежутки времени (1 ч) в аликвотных порциях (15 мл) обрабатывающего раствора измеряли концентрации компонентов. Содержание бора определяли потенциометрическим титрованием [215], натрия – эмиссионным пламеннофотометрическим методом [218]. Для определения валового содержания железа использовали спектрофотометрический метод в виде комплекса железа с сульфосалициловой кислотой [220]. Точность метода ± 10 отн. %. Концентрацию кремния оценивали спектрофотометрическим измерением интенсивности кремнемолибденового комплекса на ФЭК-60 [220]. Погрешность определения не превышает 10 отн. %. Известно, что в кислой среде кремневая кислота частично образует полимерные формы, не вступающие в реакцию с молибдатом аммония, и поэтому для гарантированного получения точных результатов перед спектрофотометрическим измерением проводили деполимеризацию кремния по специальной методике [221].

О скорости выщелачивания судили по количеству компонентов (Q_{exp}), перешедших в раствор с единицы поверхности стекла (S_0) за определенное время. Значения (Q_{exp}/S_0) сопоставляли с теоретически возможным выходом (Q_{calc}/S_0), который оценивали, исходя из состава стекла в мас. % (мольной доли) и величины ρ [206].

В результате сквозного выщелачивания изученных двухфазных стекол были получены ПС. Состав ПС определяли по методикам, описанным в разделе 2.2.1. Параметры структуры ПС исследовали методом БЭТ по тепловой десорбции азота при 77 К ($S_{\text{уд.}}$) и весовым методом (пористость W). Значения среднего диаметра пор рассчитывали по уравнению:

$$D_{\text{ср.}} = (4/S_{\text{уд.}}) \cdot (1/\rho_{\text{каж.}} - 1/\rho_s), \quad (4)$$

где $\rho_s = 2.18 \text{ г/см}^3$ – плотность кремнеземного каркаса; $\rho_{\text{каж.}} = P/V_{\text{обр.}}$ – кажущаяся плотность ПС, г/см^3 ; P – масса образца, г; $V_{\text{обр.}}$ – объем образца, см^3 [222].

ГЛАВА 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Стекла серии 1 состава $8\text{Na}_2\text{O} \cdot (22-x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{SiO}_2 \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3$, где $x = (0.3 \div 10)$ мол. %

3.1.1. Структура и свойства

Результаты анализа стекол, приведенные в таблицах 5 и 6, находятся в соответствии с составами по синтезу. Судя по данным, приведенным в таблице 6, в процессе синтеза происходит восстановление Fe_2O_3 до FeO .

Таблица 5. Составы стекол серии 1 по анализу

| Стекло | Мол. % | | | | Мас. % | | | |
|----------|----------------|------------------------|-----------------------|---------------------------|----------------|------------------------|-----------------------|---------------------------|
| | SiO_2 | B_2O_3 | Na_2O | Fe_2O_3^* | SiO_2 | B_2O_3 | Na_2O | Fe_2O_3^* |
| 8/70–0.3 | 71.86 | 20.59 | 7.17 | 0.38 | 69.02 | 22.92 | 7.11 | 0.95 |
| 8/70–2 | 71.69 | 19.33 | 7.08 | 1.90 | 67.35 | 21.04 | 6.86 | 4.75 |
| 8/70–3 | 71.29 | 18.44 | 7.11 | 3.16 | 65.77 | 19.72 | 6.77 | 7.74 |
| 8/70–4 | 71.63 | 17.25 | 7.35 | 3.77 | 65.57 | 18.30 | 6.94 | 9.19 |
| 8/70–6 | 70.91 | 15.89 | 7.22 | 5.98 | 62.93 | 16.35 | 6.61 | 14.11 |
| 8/70–8 | 70.80 | 14.11 | 7.38 | 7.71 | 61.42 | 14.19 | 6.61 | 17.78 |
| 8/70–10 | 70.59 | 12.15 | 7.24 | 10.02 | 59.43 | 11.85 | 6.29 | 22.43 |

*-приведено значение валового содержания железа в пересчете на Fe_2O_3 .

Таблица 6. Составы стекол серии 1 по анализу

| Стекло | Мол. % | | | | | Мас. % | | | | |
|----------|----------------|------------------------|-----------------------|-------------------------|----------------|----------------|------------------------|-----------------------|-------------------------|----------------|
| | SiO_2 | B_2O_3 | Na_2O | Fe_2O_3 | FeO^* | SiO_2 | B_2O_3 | Na_2O | Fe_2O_3 | FeO^* |
| 8/70–0.3 | 71.82 | 20.59 | 7.17 | 0.33 | 0.09 | 69.02 | 22.93 | 7.11 | 0.84 | 0.10 |
| 8/70–2 | 71.53 | 19.27 | 7.06 | 1.66 | 0.48 | 67.39 | 21.05 | 6.86 | 4.15 | 0.54 |
| 8/70–3 | 71.08 | 18.38 | 7.09 | 2.76 | 0.69 | 65.90 | 19.75 | 6.78 | 6.81 | 0.76 |
| 8/70–4 | 71.26 | 17.17 | 7.31 | 3.23 | 1.04 | 65.65 | 18.33 | 6.95 | 7.93 | 1.14 |
| 8/70–6 | 70.09 | 15.72 | 7.13 | 4.76 | 2.30 | 63.10 | 16.40 | 6.62 | 11.40 | 2.48 |
| 8/70–8 | 70.01 | 13.95 | 7.31 | 6.52 | 2.21 | 61.58 | 14.22 | 6.63 | 15.24 | 2.33 |
| 8/70–10 | 68.79 | 11.83 | 7.07 | 7.13 | 5.18 | 59.84 | 11.93 | 6.34 | 16.50 | 5.39 |

*-приведено значение содержания железа в пересчете на FeO и Fe_2O_3 .

С целью выявить влияние тепловой обработки на соотношение двухвалентного и трехвалентного железа, на примере стекла 8/70–4 был проведен химический анализ образцов,

термообработанных по разным режимам (таблица 7) [223]. Видно, что содержание FeO и Fe₂O₃ для разных термообработок варьируется незначительно и лежит в пределах погрешности определения, следовательно, количество двух- и трехвалентного железа в исследованном стекле не зависит от термообработки.

Таблица 7. Содержание оксидов FeO и Fe₂O₃ в стекле 8/70–4 по данным химического анализа для различных режимов тепловой обработки

| Условия термообработки | исходное | 550°C, 144ч | 650°C, 10ч | 700°C, 2ч |
|--|----------|-------------|------------|-----------|
| Fe ₂ O ₃ валовое, в том числе: | 9.22 | 9.93 | 9.82 | 9.95 |
| Fe ₂ O ₃ | 7.95 | 8.74 | 8.63 | 8.90 |
| FeO | 1.17 | 1.07 | 1.07 | 0.95 |

Рассмотрим закономерности, полученные при исследовании структуры стекол этой серии на примере стекол, термообработанных по режимам 550 °С, 144 ч и 700 °С, 2 ч. Результаты исследования структуры и свойств ЖНБС стекол сравнивались результатами, полученными для НБС стекла состава 8Na₂O·22B₂O₃·70SiO₂ (далее – 8/70) без добавок железа. На рисунке 6 представлены снимки ПЭМ для стекол 8/70 и 8/70–0.3, термообработанных по разным режимам с целью проследить влияние малой добавки Fe₂O₃ на ликвационную структуру НБС стекла.

Уже у исходного железосодержащего стекла наблюдается микронеоднородная капельно-канальная структура, с размером ликвационных каналов 20-30 нм. Для образца с термообработкой 550 °С, 144 ч четко видно присутствие двух фаз, процесс неоднородности явно выражен, размер ликвационных каналов составляет 20-30 нм. Повышение температуры термообработки до 650 °С приводит к дальнейшему усилению фазового разделения, ликвационные каналы увеличиваются в диаметре до 65-90 нм. Причем стекло 8/70–0.3 (650 °С, 10 ч) по структуре сходно со стеклом 8/70 (700 °С, 2 ч), у которого диаметр каналов 40-65 нм, (черные каверны на снимке могут быть усадочными или предкристаллизационными эффектами), то есть, можно предположить, что введение железа ускоряет процесс фазового разделения, уменьшая температуру, необходимую до достижения определенного типа структуры. Состояние образца 8/70–0.3 (700 °С, 2 ч) близко к переконденсации.

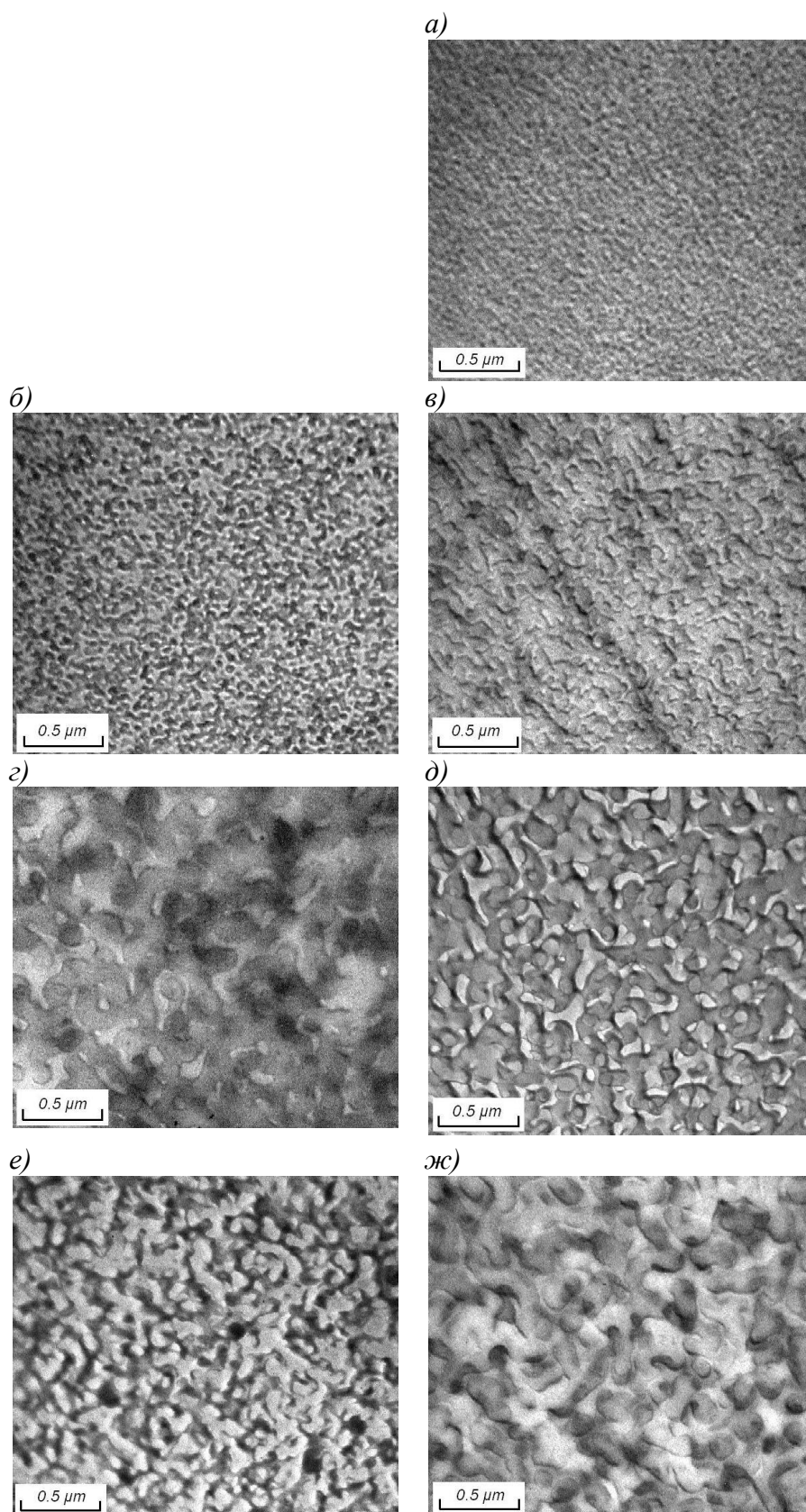


Рисунок 6 – Электронно-микроскопические фотографии стекол 8/70 (б, г, е) и 8/70–0.3 (а, в, д, ж), термообработанных по разным режимам. Исходные – а; 550 °С, 144 ч – б и в; 650 °С, 10 ч – г и д; 700 °С, 2 ч – е и ж.

Из рисунка 7, на котором представлены ПЭМ снимки для стекол серии 1, термообработанных по режиму 550 °С, 144 ч, видно, что для стекла 8/70–2 наблюдается ярко выраженное фазовое разделение, двухкаркасная структура с размером ликвационных каналов 20-33 нм. (Структура сходна со стеклом 8/70 (700 °С, 2 ч, рисунок 6, е). В каналах нестойкой фазы (на снимке – серого цвета) видны каверны белого цвета, которые можно отнести к частицам оксидов железа, которые входят в нестойкую фазу в виде округлых частичек, соизмеримых с размером каналов.

У стекла 8/70–3 при термообработке 550 °С, 144 ч формируется двухкаркасная структура с образованиями новой самостоятельной фазы размерами ~ 0.5 мкм (светлые круги на снимке). В каналах нестойкой фазы (серого цвета) диаметром 20-30 нм видны частицы размером ~ 20 нм (белые точки), которые предположительно можно отнести к скоплениям железа в нестойкой фазе.

На снимке стекла 8/70–4 наблюдается выраженная ликвация. На фоне ликвационной структуры появляются капли (на рисунке – маленькие белые кружки), которые в некоторых местах сливаются в скопления.

На фоне ликвационной структуры стекла 8/70–6 появляется новая фаза в виде соединенных между собой образований круглой формы, равномерно распределенных по объему. Предварительно их можно отнести к соединениям железа.

У стекла 8/70–8 наблюдается двухфазная взаимопроникающая структура с диаметром каналов 40-65 нм.

Стекло 8/70–10 обладает ярко выраженной двухфазной структурой. В каналах нестойкой фазы видны скопления белого цвета, предположительно кристаллы железа.

Кроме ликвационного фазового разделения, термообработка приводит к формированию кристаллических фаз в исследованных стеклах (см. рисунок 8).

Образцы, содержащие 0.3, 2 и 3 мол. % Fe_2O_3 преимущественно рентгеноаморфны. На их дифрактограммах проявляются только слабые пики кварца, практически всегда присутствующие в стеклах с высоким содержанием кремнезема. В образце с 3 мол. % Fe_2O_3 появляются следы магнетита, присутствие которого мы по всей видимости наблюдаем на снимках ПЭМ в виде круглых светлых областей. Количество Fe_3O_4 монотонно растет с дальнейшим увеличением содержания Fe_2O_3 .

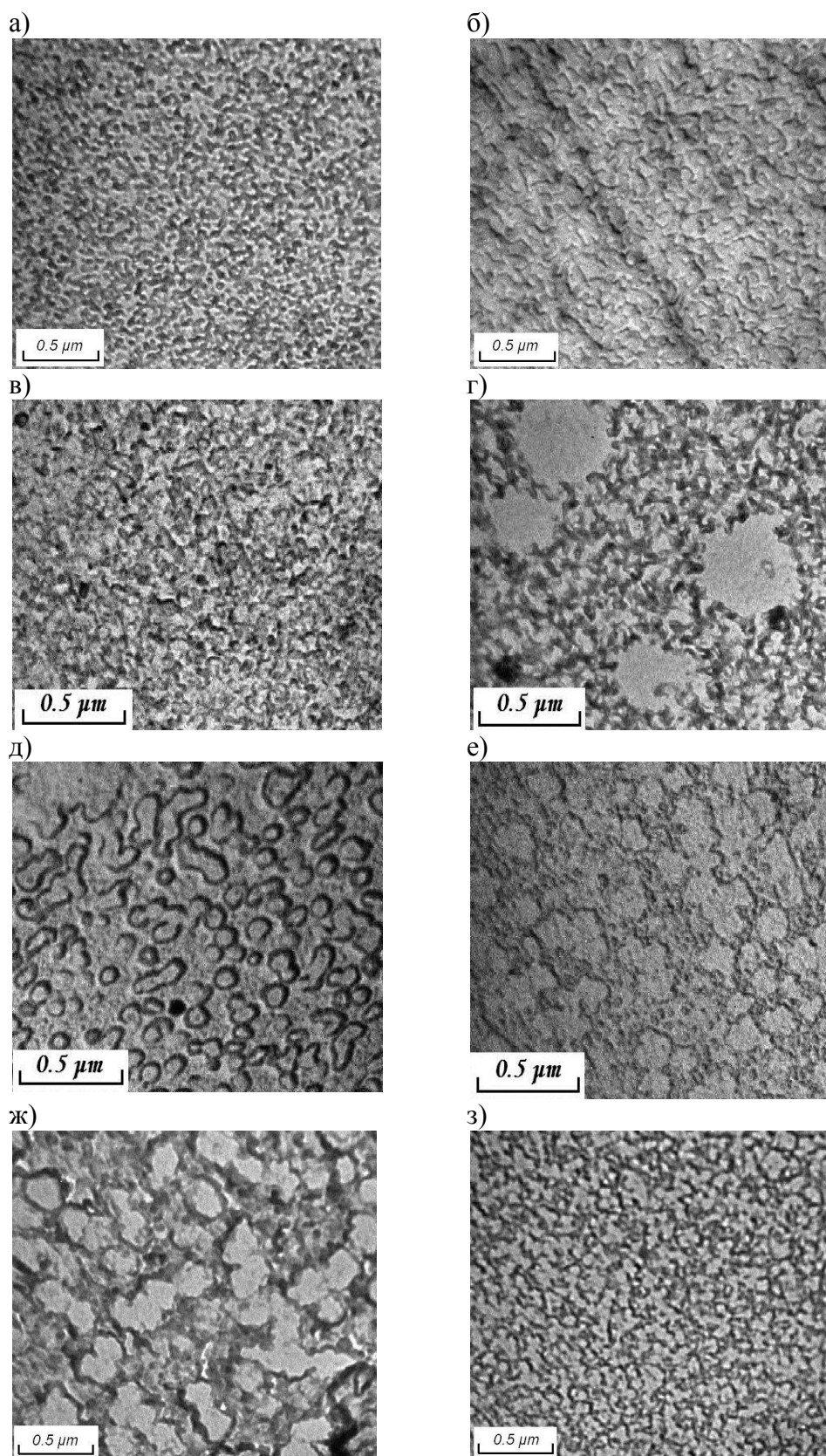


Рисунок 7 – Электронно-микроскопические фотографии стекол серии 1, термообработанных по режиму 550 °С, 144 ч. а) 8/70; б) 8/70–0.3; в) 8/70–2; г) 8/70–3; д) 8/70–4; е) 8/70–6; ж) 8/70–8; з) 8/70–10.

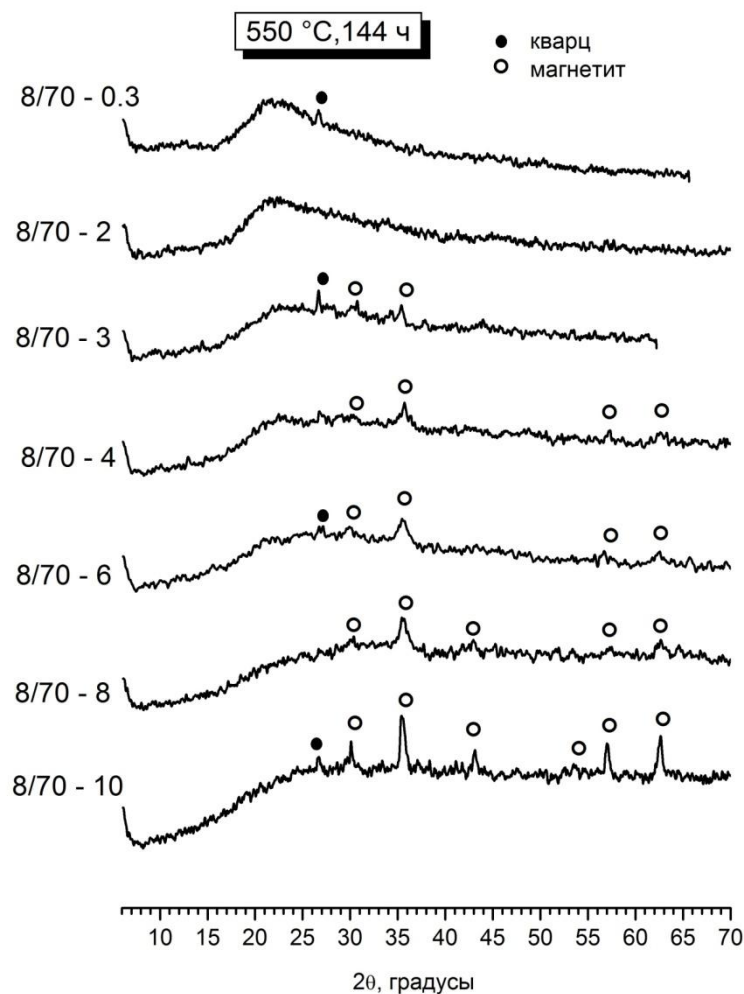


Рисунок 8 – Дифрактограммы стекол серии 1, термообработанных по режиму 550 °C, 144 ч.

Для стекол, термообработанных по режиму 700 °C, 2 ч на снимках ПЭМ наблюдаются следующие типы структур (рисунок 9).

Стекло 8/70–2 по структуре сходно со стеклом 8/70. По сравнению с образцом, термообработанным по режиму 550 °C, 144 ч, фазовое разделение выражено более явно, диаметр ликвационных каналов увеличился.

На фоне микроликвационной структуры стекла 8/70–3 по всему объему наблюдаются небольшие кристаллические включения. Круглые области третьей фазы присутствующие на снимках образца с термообработкой 550 °C, 144 ч (согласно РФА – частицы магнетита) укрупняются в большие сферолитные области (на рисунке не приведены). Мелкие частицы железа в каналах нестойкой фазы выросли до крупных точек.

У стекла 8/70–4 видны кристаллические включения на фоне общей структуры и мелкие частицы предположительно железа в нестойкой фазе (на рисунке белые точки в каналах серого

цвета). Размеры каналов нестойкой фазы увеличиваются по сравнению с термообработкой при 550 °С.

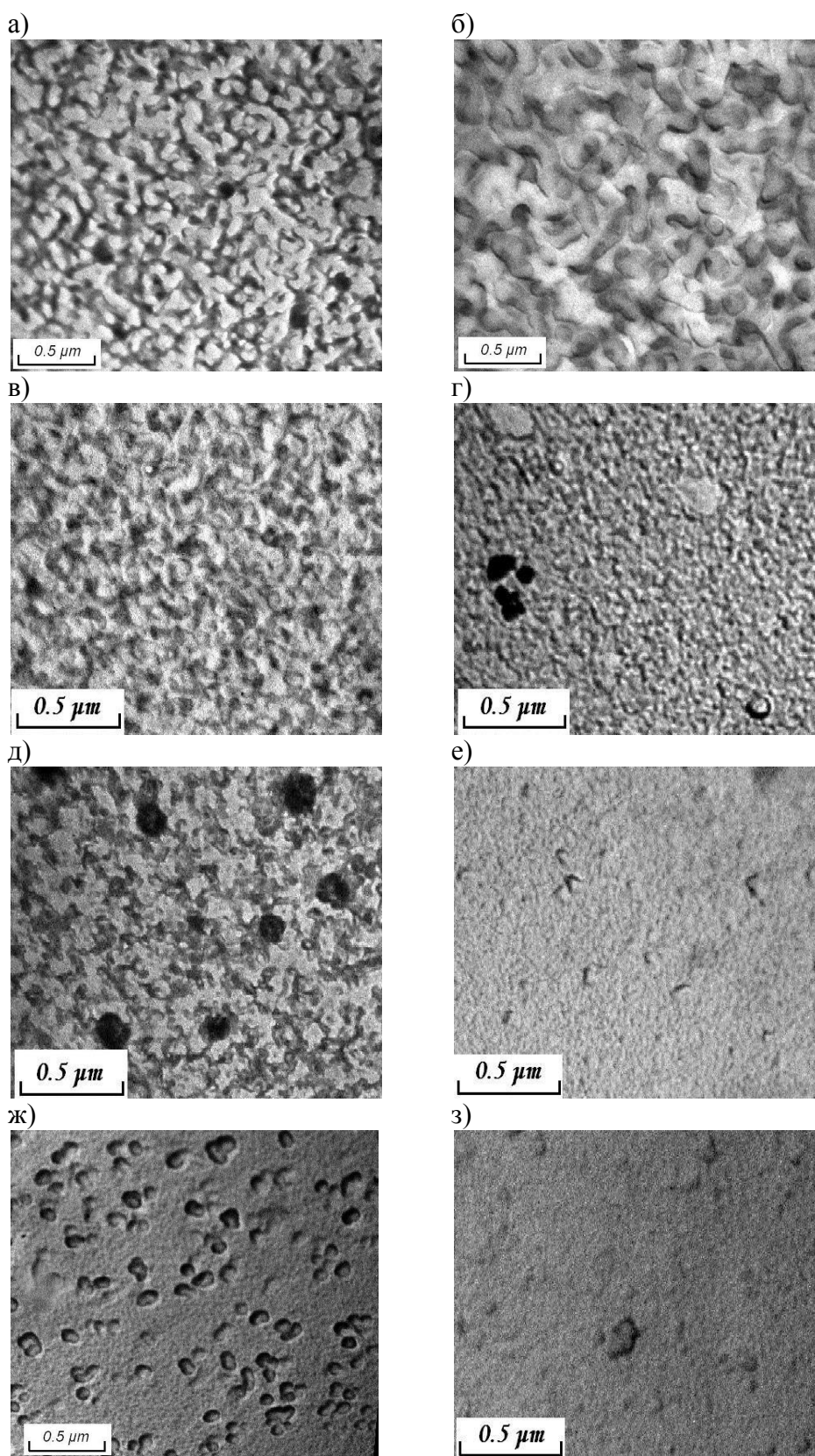


Рисунок 9 – Электронно-микроскопические фотографии стекол серии 1, термообработанных по режиму 700 °С – 2 ч. а) 8/70; б) 8/70-0.3; в) 8/70-2; г) 8/70-3; д) 8/70-4; е) 8/70-6; ж) 8/70-8; з) 8/70-10.

У образца 8/70–6 на фоне бесструктурной ряби наблюдаются равномерно распределенные по объему кристаллы, а также скопления сферолитной формы (см. рисунок 10). Согласно данным РФА, приведенным далее, в этом стекле кристаллизуется кристобалит.

На фоне микроликвационной структуры стекла 8/70–8 присутствуют капельные включения с кристаллическими частицами в них. Размер капельной фазы составляет от 87 до 150 нм и занимает примерно 30% объема.

На снимке стекла 8/70–10 наблюдается бесструктурная рябь и мелкие кристаллы, равномерно распределенные по объему.

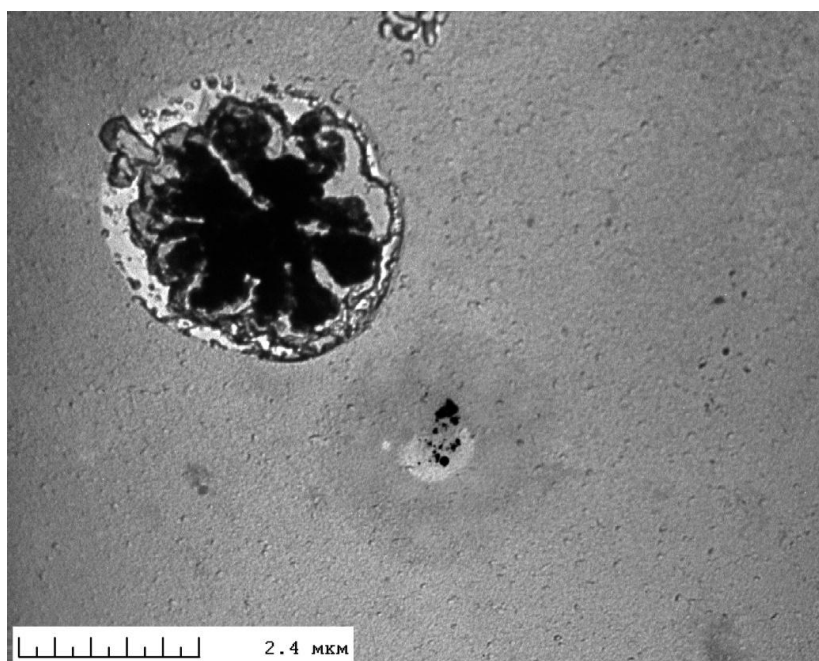


Рисунок 10 – Дополнительная электронно-микроскопическая фотография стекла 8/70–6, термообработанного по режиму 700 °С, 2 ч.

Из рисунка 11 видно, что образцы, содержащие 0.3, 2 и 3 мол. % Fe_2O_3 также, как и для режима 550 °С (144 ч) преимущественно рентгеноаморфны. Начиная с 3 мол. % Fe_2O_3 появляется магнетит. При увеличении содержания Fe_2O_3 в стекле до 4 мол. %, одновременно с магнетитом при термообработке 700 °С, 2 ч образуется довольно значительное количество кристобалита. При введении в стекло 6 и 8 мол. % оксида железа количество магнетита нарастает, а сформировавшегося при термообработке кристобалита существенно не меняется. В стекле с 10 мол. % Fe_2O_3 кристобалит после термообработки уже не образуется, единственной кристаллической фазой остается магнетит, количество его здесь максимально для этой серии стекол [224].

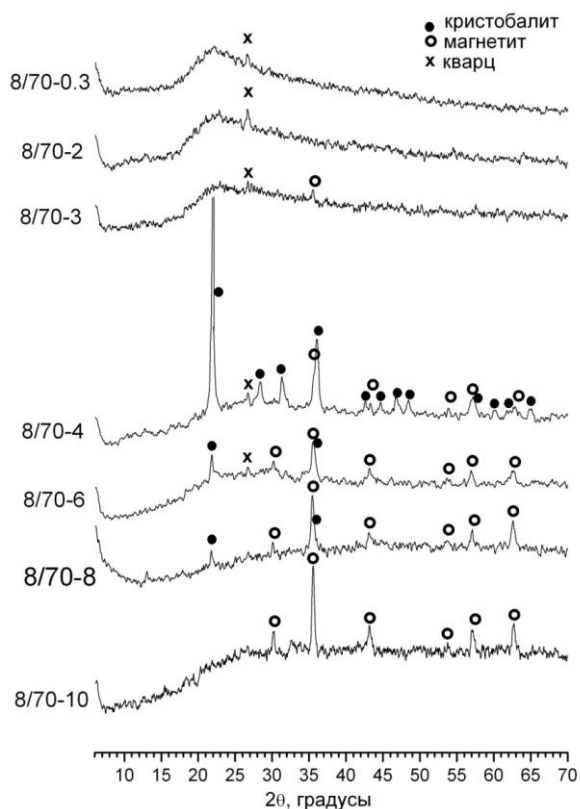


Рисунок 11 – Дифрактограммы для стекол серии 1, термообработанных по режиму 700 °С, 2 ч.

Как видно из таблицы 8, плотность стекол практически не зависит от режима термообработки при содержании железа до 4 мол. %. Начиная со стекла 8/70–4 изменения выражены сильнее, что возможно связано с тем, что термообработка при высоких температурах стекол, содержащих Fe_2O_3 свыше 4 мол. % приводит к формированию более плотных кристаллических фаз магнетита и кристобалита. В целом наблюдается закономерное увеличение плотности с ростом концентрации оксидов железа в стеклах, связанное с высокой молекулярной массой железа.

Таблица 8. Плотность стекол серии 1 для разных режимов тепловой обработки

| Стекло | Условия термообработки, °С/ч | | | |
|----------|------------------------------|---------|--------|-------|
| | Исходные | 550/144 | 650/10 | 700/2 |
| 8/70 | 2.267 | 2.258 | 2.260 | 2.263 |
| 8/70–0.3 | 2.260 | 2.258 | 2.258 | 2.260 |
| 8/70–2 | 2.294 | 2.291 | 2.296 | 2.297 |
| 8/70–3 | 2.331 | 2.340 | 2.336 | 2.335 |
| 8/70–4 | 2.353 | 2.375 | 2.363 | 2.387 |
| 8/70–6 | 2.432 | 2.458 | 2.444 | 2.445 |
| 8/70–8* | - | 2.516 | - | - |
| 8/70–10 | 2.585 | 2.588 | 2.594 | 2.601 |

*-плотность исходного стекла 8/70–8 и термообработанного по режимам 650 °С (10 ч) и 700 °С (2 ч) не измерялась.

Исследования стекол методом оптической спектроскопии на примере стекол, термообработанных по режиму 550 °С, 144 ч, показали, что единственным стеклом, пропускающим видимый свет, является 8/70–0.3, что закономерно ввиду малой концентрации оксидов железа. Остальные стекла обладают высокой адсорбционной способностью по отношению к ультрафиолетовым и коротковолновым лучам видимого света. У всех стекол с содержанием от 2 до 10 мол. % Fe₂O₃ в рамках данной серии наблюдается аналогичный ход кривых светопропускания (см. рисунок 12).

В таблице 9 приведены полосы поглощения, наблюдаемые на спектральных зависимостях пропускания стекол серии 1 [225]. Согласно литературным данным полосы вблизи 377–379 и 444 нм можно отнести к трехвалентному железу в тетраэдрической координации [91]. Полосы вблизи 344, 393, 406–410, 425, 571–573, 580–582 нм можно приписать к трехвалентному железу в октаэдрической координации [226–229]. Полосами поглощения в районе 1068–1090 нм обладает двухвалентное железо [230]. Полосы 450, 509–511 нм отвечают за катионы двухвалентного железа в октаэдрической координации [227, 228]. Известно, что при высокой концентрации железа в стекле возможно образование хромофорных интенсивно красящих группировок типа Fe³⁺—O—Fe²⁺, полосы поглощения которых, в исследованных стеклах наблюдаются в интервале 606–711 нм [231, 232].

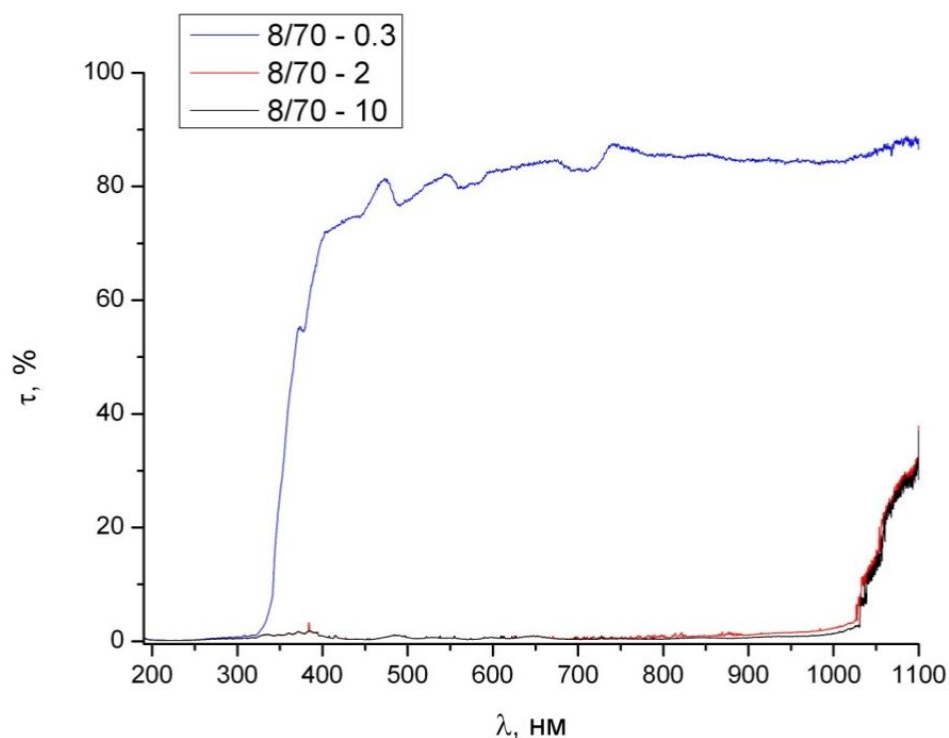


Рисунок 12 – Типичные спектральные зависимости светопропускания исследованных стекол, содержащих 0.3, 2 и 10 мол. % Fe₂O₃, термообработанных при 550°С в течение 144 ч.

Таблица 9. Полосы поглощения стекол серии 1, термообработанных при 550 °С (144 ч)

| Стекло | Полосы поглощения, нм | | | | | | | | |
|----------|---------------------------------|------------|-------|--------|---------|------------|------------|---------|---------------------|
| | УФ | Фиол. | Синий | Голуб. | Зеленый | Желтый | Оранже. | Красный | Ближний ИК |
| 8/70–0.3 | 377 | - | 444 | 491 | - | 565 582 | - | 695 | 711 1068 |
| 8/70–2 | 322 344 354 364 379 | 410 | - | - | 509 | 573 | 606 618 | - | 777 806 1087 |
| 8/70–3 | 344 353 364 379 393 | 408 425 | 450 | - | 510 | 571 | 619 | - | 1089 |
| 8/70–4 | 344 364 379 | - | 432 | - | 509 | 580 | 619 | 664 | 703 1090 |
| 8/70–6 | 344 364 379 393 | 406 | - | - | 511 | 582 | 606 619 | - | 734 1023 1090 |
| 8/70–10 | 344 353 364 379 | 410 | - | - | 511 | 571 | 606 619 | - | 1023 1090 |

Таким образом, в исследованных стеклах серии 1 трехвалентное железо присутствует в тетраэдрической и октаэдрической координациях, а двухвалентное железо – в октаэдрической координации.

Результаты дилатометрических исследований исходных и термообработанных стекол представлены в таблице 10 [223, 233–235].

При анализе данных дилатометрии было использовано заключение авторов [7] о том, что о фазовом разделении в НБС стеклах, в случае отсутствия второго интервала стеклования (T_{g2}), можно судить по величине температурного интервала (ΔT) между $T_{н.д.}$ и T_g . У однофазных НБС стекол величина ΔT лежит, как правило, в пределах 40÷60 °С. В случае, если ΔT составляет 80÷100 °С или более градусов, это в соответствии с [7], может рассматриваться как достаточно надежное доказательство двухфазной структуры стекла при наличии в нем высоковязкого каркаса (см. раздел 1.1.3.1.).

Таблица 10. Температура T и время t термообработки (т.о.) стекол, их температуры стеклования T_g и начала деформации $T_{н.д.}$, разница между ними ΔT , определенные по дилатометрическим кривым исходных и термообработанных стекол, количество стеклообразных фаз¹⁾ в них по данным просвечивающей электронной микроскопии.

| Обозначение стекла | Условия т.о. $T, ^\circ\text{C}/t, \text{ч}$ | $T_g, ^\circ\text{C}$ | $T_{g2}, ^\circ\text{C}$ | $T_{н.д.}, ^\circ\text{C}$ | $\Delta T = (T_{н.д.} - T_g)$ | Количество стеклообразных фаз по данным ПЭМ ¹⁾ |
|--------------------|---|-----------------------|--------------------------|----------------------------|-------------------------------|---|
| 8/70-0.3 | Исх. | 492 | - ²⁾ | 663 | 171 | 2 |
| | 550/144 | 497 | - | 688 | 191 | 2 |
| | 650/10 | 494 | - | 677 | 183 | 2 |
| | 700/2 | 498 | - | 638 | 140 | 2 |
| 8/70-2 | Исх. | 486 | - | 622 | 136 | - |
| | 550/144 | 476 | - | 670 | 194 | 2 |
| | 650/10 | 487 | - | 646 | 159 | - |
| | 700/2 | 476 | - | 630 | 154 | 2 |
| 8/70-3 | Исх. | 485 | - | 581 | 96 | - |
| | 550/144 | 500 | - | 656 | 156 | 2 |
| | 650/10 | 479 | - | 554 | 75 | - |
| | 700/2 | 490 | - | 595 | 102 | 2 |
| 8/70-4 | Исх. | 471 | - | 565 | 94 | 1 |
| | 550/144 | 502 | 586 | 653 | 151 | 2 |
| | 650/10 | 496 | - | 568 | 72 | 1 |
| | 700/2 | 472 | - | 554 | 82 | 2 |
| 8/70-6 | Исх. | 485 | - | 545 | 60 | - |
| | 550/144 | 504 | 597 | 647 | 143 | 2 |
| | 650/10 | 500 | - | 596 | 96 | - |
| | 700/2 | 482 | - | 564 | 75 | 1 |
| 8/70-8 | Исх. | 495 | - | 560 | 65 | - |
| | 550/144 | 510 | - | 622 | 112 | 2 |
| | 700/2 | 505 | - | 577 | 72 | 2 |
| 8/70-10 | Исх. | 500 | - | 587 | 87 | - |
| | 550/144 | 504 | - | 612 | 108 | 2 |
| | 650/10 | 534 | - | 606 | 72 | - |
| | 700/2 | 523 | - | 587 | 64 | 1 |

Примечания:

¹⁾ Речь идет о наличии или отсутствии ликвации в стеклах. При наличии капельной или каркасной ликвационной структуры на электронно-микроскопических снимках, подобной той, что образуется в НБС стеклах, диагностировались две жидкие фазы; под одной фазой подразумевается гомогенное стекло (микронеоднородное состояние не учитывалось).

²⁾ Температура стеклования T_{g2} не наблюдается

Как видно из таблицы 10, лишь у двух из исследованных нами стекол был явно выражен второй интервал стеклования (T_{g2}), то есть дилатометрическим методом определено наличие фазового разделения в этих стеклах. В остальных случаях о фазовом разделении судили, сопоставляя данные дилатометрии и ПЭМ. Установлено, что ряд стекол серии 1 имеют разность ΔT больше 100 $^\circ\text{C}$, и при этом обладают двухфазной структурой. Остальные стекла

этой серии, по большей части, имеют ΔT в интервале от 65 до 100, обладая при этом либо двухфазной, либо однофазной структурой. Лишь два стекла имеют $\Delta T < 65$ °С, имея при этом однофазную структуру (см. также рис. 6, 7 и 9). В целом для ЖНБС стекол серии 1 при всех термообработках с увеличением валового содержания Fe_2O_3 наблюдается тенденция к уменьшению ΔT .

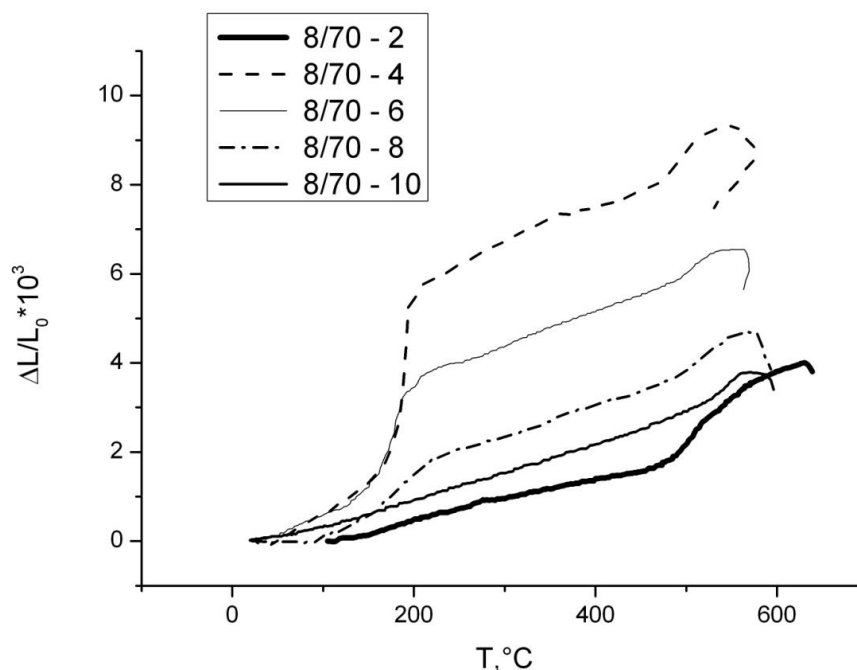


Рисунок 13 – Дилатометрические кривые стекол серии 1 термообработанных при 700 °С, 2 ч, на примере составов, содержащих Fe_2O_3 – 2, 4, 6, 8 и 10 мол. %.

На дилатометрических кривых стекол с содержанием железа 4–8 мол. %, термообработанных при 700 °С (2 ч) наблюдается резкий скачок теплового расширения в интервале 190–210 °С (рисунок 13) [223, 236]. Согласно данным РФА (рисунок 11) в этих стеклах формируется кристобалит. Как известно [237], кристобалит претерпевает обратимый фазовый переход (α – β превращение) из низкотемпературной тетрагональной в высокотемпературную кубическую модификацию при нагревании вблизи температур от 120 до 270 °С в зависимости от состава и количества в нем примесей, что сопровождается скачкообразным увеличением объема на ~ 4 % и проявляется на температурных кривых относительного удлинения образца.

На примере стекла 8/70–4 видно (рисунок 14), что образование кристобалита происходит только при термообработке при 700 °С. Рентгенограмма исходного стекла показывает, что оно преимущественно аморфно, за исключением следовых количеств кварца. Термообработка 550°, 144 ч ведет к образованию наноразмерных частиц магнетита. Термообработка 650°, 10 ч приводит к перераспределению частиц магнетита, размеры которых слегка увеличиваются.

Основной пик кристобалита при 650 °С – отсутствует, следовательно, температура 650°С является недостаточной для образования кристобалита. При температуре 700°С– формируется кристобалит, пик которого достаточно ярко выражен и маскирует собой пик, характерный для магнетита [223].

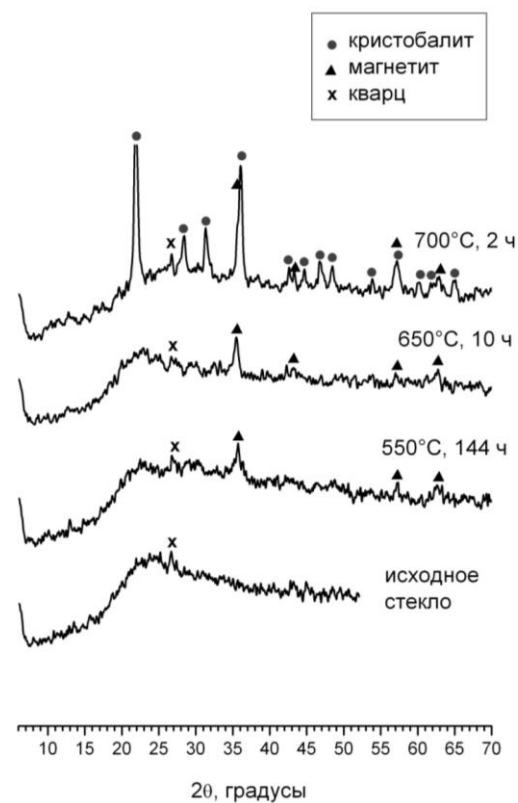


Рисунок 14 – Дифрактограммы для стекла 8/70–4, для использованных режимов термообработки.

Формирование кристобалита в НБС стеклах ранее наблюдалось в работах [181] и [238–240], где в исследованные составы вводили также Al_2O_3 . Было показано, что инкубационный период нуклеации кристобалита (среднее время, необходимое для получения термодинамически–стабильных зародышей кристаллов) при температуре 700 °С составляет от 60 до 120 мин. В ЖНБС стеклах образование кристобалита было отмечено в [195, 207, 209, 212].

Анализируя составы НБС и ЖНБС стекол, в которых происходит кристаллизация кристобалита, с учетом стекол, синтезированных в настоящей работе, можно заметить, что кристобалит образуется в составах с соотношениями оксидов (мол. %): $[Na_2O]/[B_2O_3] = (0.36 \div 0.54)$, $[Na_2O]/[SiO_2] = (0.1 \div 0.12)$, $[Fe_2O_3]/[SiO_2] = (0.08 \div 0.15)$. Причем преобладающими, по всей видимости, является соотношения $[Na_2O]/[SiO_2]$ и $[Na_2O]/[B_2O_3]$.

В работе также были изучены электрические свойства стекол серии 1. Как было описано в разделе 1.2.2.2, железосодержащие стекла могут обладать электронным типом проводимости,

для осуществления которого необходимо присутствие шестикоординированного трехвалентного железа. По данным оптической спектроскопии в стеклах серии 1, термообработанных по режиму 550 °С, 144 ч, трехвалентное железо присутствует в тетраэдрической и октаэдрической координациях, а двухвалентное железо – в октаэдрической координации. Следовательно, можно предполагать наличие электронной проводимости в наших стеклах. Однако, из таблицы 11 видно, что значения E_a стекол с добавками Fe_2O_3 лежат в пределах (0.92 ÷ 1.30) эВ и имеют тот же порядок величины, что и E_a стекла без железа, которое обладает ионной проводимостью. Как известно, отсутствие изменений в значениях энергии активации электропроводности косвенно свидетельствует о сохранении типа проводимости. Также на электронный характер проводимости могут указывать низкие значения E_a значительно меньше 1 эВ, что не соответствует полученным экспериментальным данным.

Из рисунка 15 видно, что в образцах, термообработанных по режиму 550 °С, 144 ч, по мере увеличения содержания Fe_2O_3 сопротивление железосодержащих стекол практически не отличается от сопротивления стекла 8/70, следовательно, Fe_2O_3 не оказывает заметного влияния на электропроводность. Очевидно, это связано с тем, что перенос электричества осуществляется щелочными ионами, вносимыми Na_2O , которые равномерно распределены в каналах нестойкой фазы двухкаркасной структуры, и содержание которого во всех железосодержащих стеклах близко содержанию его в стекле 8/70. Здесь следует отметить, что ввиду отсутствия диаграммы состояния четырехкомпонентной системы, определить объем натрийсодержащей проводящей фазы и коэффициент извилистости каналов этой фазы по толщине для исследованных железосодержащих стекол не представляется возможным. Поэтому имея в виду, что проводящей является не вся площадь образца, а лишь площадь нестойкой проводящей фазы, которая не учитывалась, измеренное сопротивление нельзя считать удельной величиной, поэтому условно назовем его эффективным [241, 242].

Повышение температуры термообработки исследованных стекол приводит к усилению кристаллизации в стеклах данной серии. Также, на примере термообработки 700 °С, 2 ч на снимках ПЭМ (рисунок 9) видно, что четко выраженная двухкаркасная структура исчезает и при содержании железа 6 мол. % наблюдается вид, присущий микроликвационной или однофазной структуре с кристаллическими включениями. Видно, что по мере увеличения Fe_2O_3 для исходных стекол и стекол, термообработанных при 650 и 700 °С наблюдается незначительное уменьшение эффективного электросопротивления и соответственно роста проводимости, что согласуется с литературными данными по электрическим свойствам железосодержащих систем, в том числе НБС, приведенными в разделах 1.2.2.2. и 1.3.

Таблица 11. Энергия активации электропроводности (E_a), логарифм удельного сопротивления при 200 °С и 300 °С, коэффициенты a и b уравнений, описывающих зависимости электропроводности от обратной температуры для каждого стекла и термообработки

| Обознач. стекла | Условия термообработки $T, ^\circ\text{C}/t, \text{ч}$ | $E_a, \text{эВ}$ | $E_a, \text{ккал/моль}$ | a | b | $\lg\rho_{200^\circ\text{C}}$ | $\lg\rho_{300^\circ\text{C}}$ |
|-----------------|--|------------------|-------------------------|-----------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 8/70 | 550/144 | 1.07 | 26.9 | 2.42 ± 0.09 | -5879 ± 56 | 9.91 | 7.84 |
| | 700/2 | 1.13 | 26.1 | 2.17 ± 0.07 | -5710 ± 35 | 9.89 | 7.75 |
| 8/70-0.3 | исх | 1.26 | 29.2 | 3.32 ± 0.13 | -6383 ± 72 | 10.25 | 7.75 |
| | 550/144 | 1.08 | 24.8 | 1.66 ± 0.20 | -5430 ± 107 | 9.88 | 7.82 |
| | 650/10 | 1.23 | 28.5 | 2.94 ± 0.16 | -6232 ± 90 | 10.23 | 7.94 |
| | 700/2 | 1.18 | 27.2 | 2.47 ± 0.31 | -5950 ± 177 | 10.31 | 7.84 |
| 8/70-2 | исх | 1.30 | 30.0 | 3.42 ± 0.41 | -6571 ± 222 | 10.45 | 8.03 |
| | 550/144 | 1.20 | 27.7 | 2.72 ± 0.19 | -6052 ± 102 | 9.61 | 7.53 |
| | 650/10 | 1.22 | 28.3 | 2.88 ± 0.22 | -6185 ± 119 | 10.17 | 7.91 |
| | 700/2 | 1.14 | 26.2 | 2.05 ± 0.17 | -5744 ± 94 | 10.20 | 7.98 |
| 8/70-3 | исх | 1.15 | 26.5 | 2.12 ± 0.28 | -5808 ± 150 | 10.20 | 8.00 |
| | 550/144 | 1.13 | 26.1 | 2.29 ± 0.08 | -5714 ± 46 | 9.79 | 7.69 |
| | 650/10 | 1.19 | 27.5 | 2.79 ± 0.10 | -6021 ± 58 | 9.92 | 7.72 |
| | 700/2 | 1.21 | 28.0 | 2.95 ± 0.07 | -6121 ± 41 | 9.95 | 7.72 |
| 8/70-4 | исх | 1.19 | 27.5 | 2.69 ± 0.18 | -6021 ± 103 | 10.05 | 7.82 |
| | 550/144 | 1.17 | 26.9 | 2.88 ± 0.27 | -5899 ± 133 | 9.68 | 7.40 |
| | 650/10 | 1.13 | 26.1 | 2.44 ± 0.09 | -5715 ± 49 | 9.60 | 7.53 |
| | 700/2 | 1.09 | 25.1 | 2.11 ± 0.08 | -5484 ± 46 | 9.44 | 7.45 |
| 8/70-6 | исх | 1.10 | 25.3 | 2.25 ± 0.14 | -5547 ± 73 | 9.50 | 7.42 |
| | 550/144 | 1.15 | 26.6 | 2.53 ± 0.14 | -5822 ± 73 | 9.85 | 7.62 |
| | 650/10 | 1.12 | 25.9 | 2.51 ± 0.05 | -5659 ± 25 | 9.46 | 7.35 |
| | 700/2 | 1.14 | 26.2 | 2.56 ± 0.09 | -5735 ± 47 | 9.56 | 7.43 |
| 8/70-8 | 550/144 | 1.08 | 25.0 | 2.29 ± 0.16 | -5474 ± 83 | 9.37 | 7.23 |
| | 700/2 | 1.16 | 26.8 | 2.90 ± 0.11 | -5872 ± 61 | 9.43 | 7.37 |
| 8/70-10 | исх | 0.92 | 21.2 | 0.91 ± 0.41 | -4649 ± 194 | 9.02 | 7.10 |
| | 550/144 | 1.02 | 25.9 | 2.58 ± 0.21 | -5637 ± 104 | 9.36 | 7.21 |
| | 650/10 | 1.11 | 25.6 | 2.53 ± 0.16 | -5614 ± 87 | 9.34 | 7.26 |
| | 700/2 | 0.99 | 22.9 | 1.81 ± 0.27 | -5010 ± 127 | 8.82 | 6.83 |

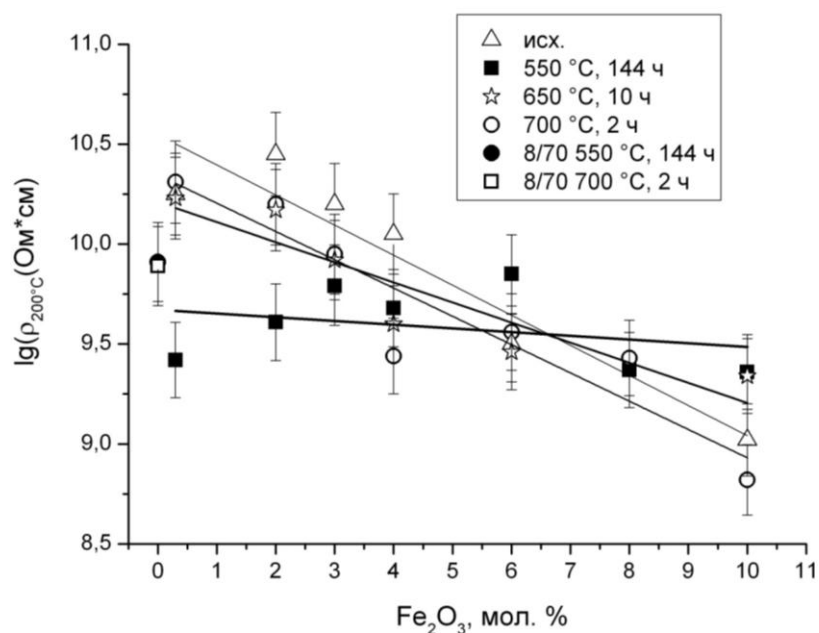


Рисунок 15 – Зависимость логарифма эффективного объемного сопротивления при температуре 200 °С от содержания Fe_2O_3 в мол. % для исследованных стекол, а также для стекла 8/70.

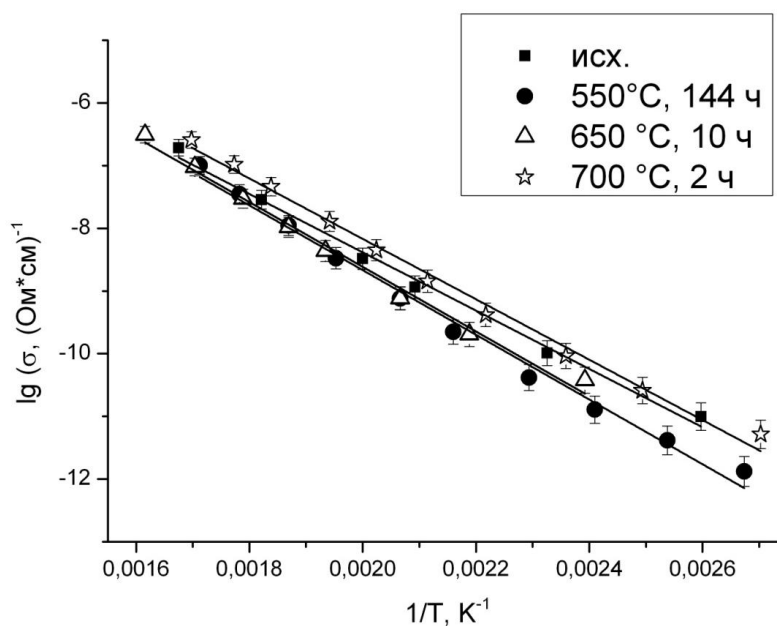


Рисунок 16 – Зависимость логарифма электропроводности от обратной температуры для стекла 8/70–10 для всех использованных режимов термообработки.

Следует отметить, что даже для стекла с максимальным содержанием оксида железа (10 мол. %) для исследованной серии, наклон прямолинейных зависимостей $\lg \sigma = f(1/T)$ не меняется в зависимости от режима термообработки (рисунок 16), что может говорить о неизменности типа проводимости. Для сравнения на рисунке 17 приведен график $\lg \sigma = f(1/T)$

для стекла состава (мол. %) $5.71\text{Na}_2\text{O} \cdot 19.89\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 60.54\text{SiO}_2 \cdot 8.14\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5.73\text{FeO}$, термообработанного по режиму $700\text{ }^\circ\text{C}$, 2 ч, исследованного нами ранее в [11]. На зависимости $\lg\sigma = f(1/T)$ для стекла из [11] отчетливо виден излом, что может предположительно свидетельствовать об изменении механизма проводимости с ионного на электронный.

Таким образом, исходя из экспериментальных результатов, согласно которым E_a и электропроводность практически не отличаются от таковых для стекла без Fe_2O_3 , и обладающего ионной проводимостью, можно предположить, что в исследованных стеклах с Fe_2O_3 наблюдается ионная проводимость, доля электронной проводимости по сравнению с ионной незначительна. Следовательно, оксиды железа не оказывают заметного влияния на электропроводность ЖНБС стекол в выбранном диапазоне составов.

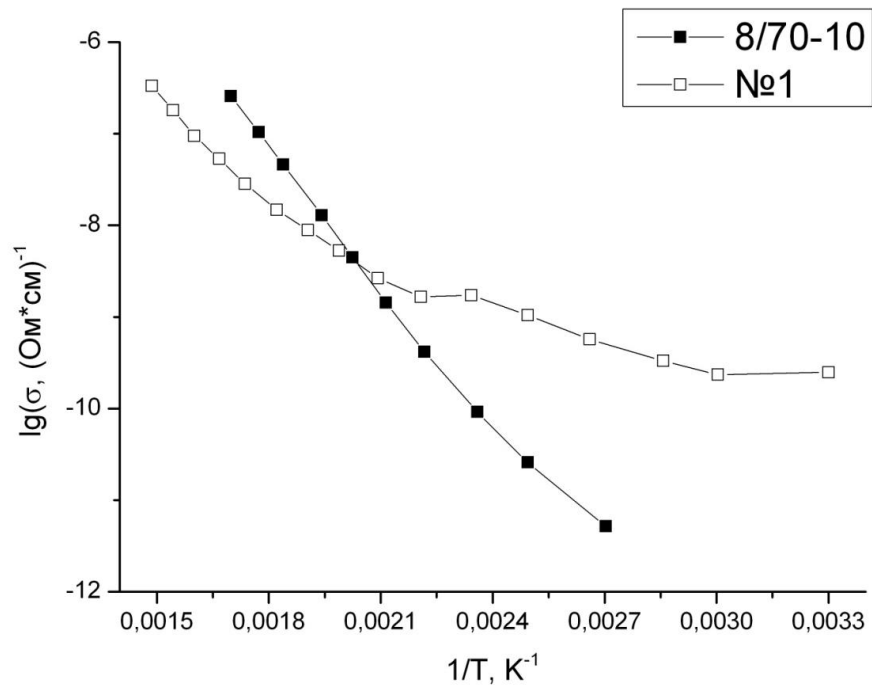


Рисунок 17 – Сравнение зависимостей логарифма электропроводности от обратной температуры стекол 8/70–10 и стекла №1 из [11] (см. таблицу 1), термообработанных по режиму $700\text{ }^\circ\text{C}$, 2 ч.

3.1.2. Химическая устойчивость, получение пористых стекол

Ввиду того, что все стекла серии 1, термообработанные по режиму 550 °С, 144 ч обладают двухкарасной структурой, стекла именно с этой термообработкой были выбраны для исследования химической устойчивости в связи с возможностью получения из них пористых стекол.

На рисунке 18 представлены зависимости роста толщины проработанного слоя в диффузионных координатах для стекол с содержанием Fe_2O_3 от 0.3 до 6 мол. % включительно. [243] Для стекол 8/70–8 и 8/70–10 визуальное определение h было затруднено из-за интенсивного окрашивания, вызванного большим содержанием железа. Как видно из рисунка 18, добавка Fe_2O_3 в НБС стекла не меняет общий диффузионный характер процесса выщелачивания, о чем свидетельствует прямолинейный характер зависимостей. В некоторых случаях зависимости не проходят через начало координат, а пересекают ось абсцисс. Такой вид кривых характерен для процесса взаимодиффузии, облегченной внутренним гидролизом сетки стекла [244]. Видно, что с ростом содержания Fe_2O_3 в двухфазном стекле, время, которое необходимо затратить на сквозное травление слоя определенной толщины увеличивается, следовательно, скорость кислотной проработки уменьшается.

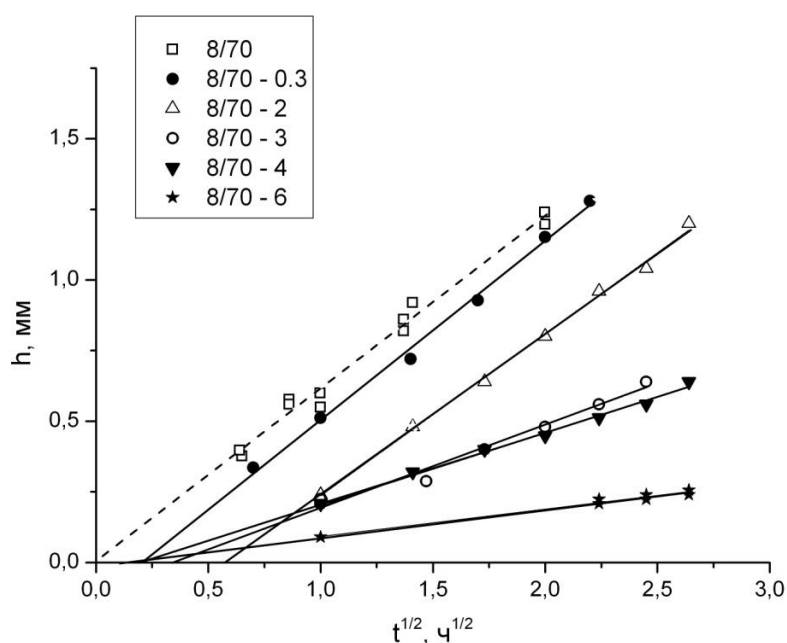
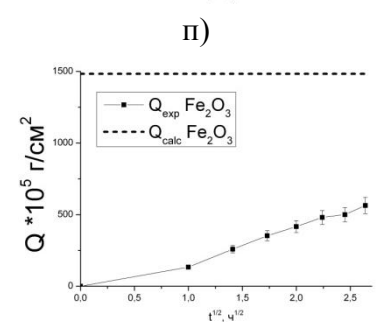
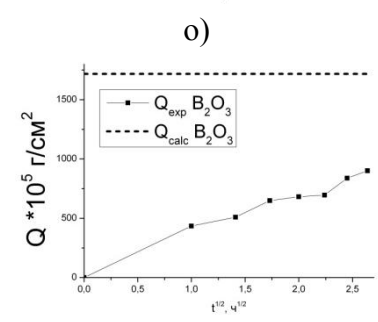
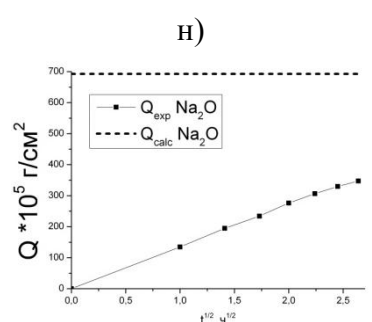
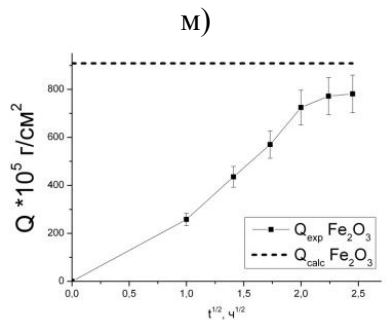
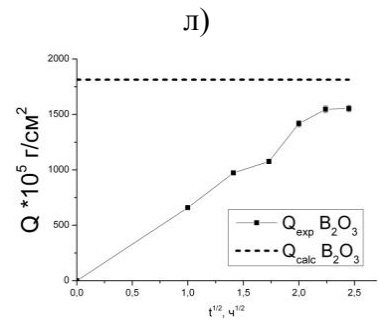
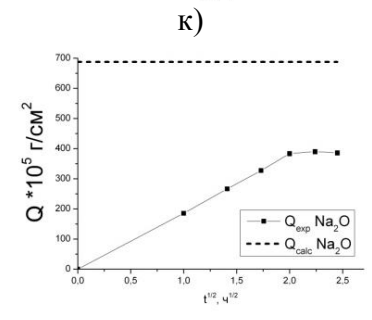
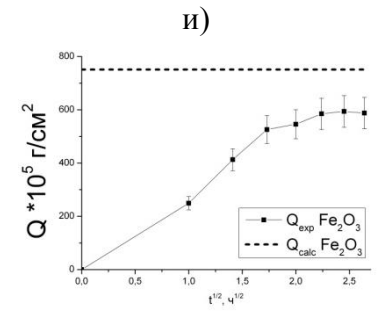
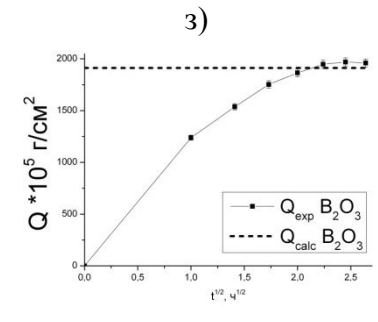
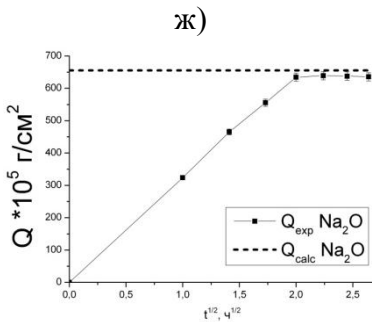
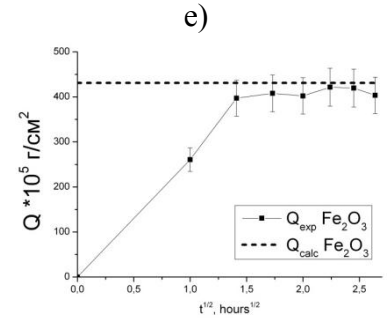
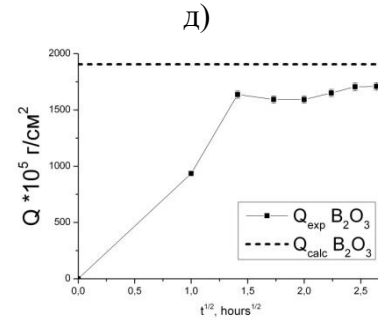
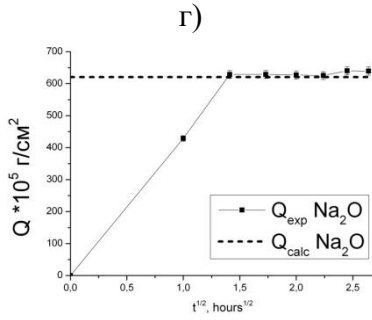
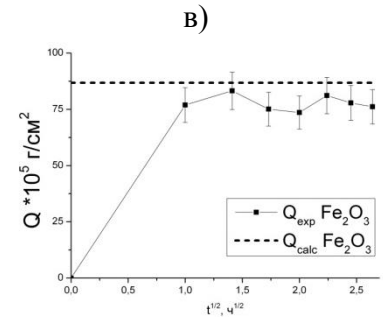
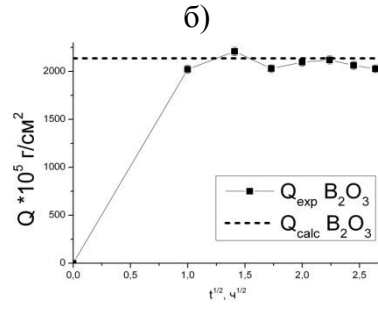
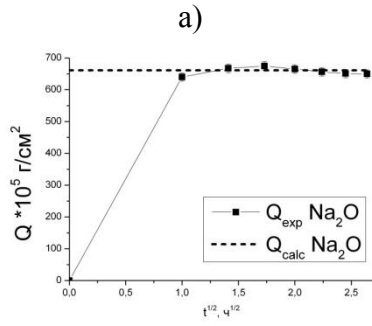


Рисунок 18 – Кинетические зависимости толщины слоя, выщелоченного в изученных двухфазных стеклах в 3М растворе HCl при кипячении. Значения для стекла 8/70 приведены по данным [19].

Из рисунка 19 видно, что компоненты нестойкой фазы (Na_2O и B_2O_3), а также Fe_2O_3 стеклосодержим с содержанием оксида железа вплоть до 4 мол. % включительно полностью выходят в выщелачивающий раствор за выбранное время эксперимента, что может говорить о том, что Fe_2O_3 входит в нестойкую фазу. В результате кислотной проработки из этих стекол получаются ПС со сквозной пористостью, при этом Fe_2O_3 остается в ПС лишь в виде сотых долей процента, то есть в виде примесей (см. таблицу 12). Кристаллические включения магнетита, по-видимому, также формируются в каналах нестойкой фазы, что коррелирует с данными дилатометрии и РФА. Например, стекло 8/70–4 при термообработке 550 °С (144 ч) имеет две температуры стеклования (см. таблицу 10). Как видно из данных дилатометрии T_g легкоплавкой фазы составляет 502 °С, что ниже температуры заданной термообработки. Соответственно, в процессе изотермической выдержки при 550 °С легкоплавкая фаза перешла в размягченное состояние и возможные процессы кристаллизации происходили именно в ней. Температура стеклования тугоплавкой фазы (586 °С) выше температуры термообработки, следовательно, структурные преобразования в ней были невозможны. Тугоплавкая фаза при 550 °С еще находится в твердом состоянии и неспособна к перестройкам. По сравнению с рентгенограммой исходного стекла (рисунок 14), на кривой для термообработки 550 °С, 144 ч появляется пик магнетита, что говорит о формировании магнетита в легкоплавкой фазе.

Для стекла 8/70–6 видно, что кривые экстракции компонентов нестойкой фазы и Fe_2O_3 не вышли на плато за выбранное время выщелачивания (рисунок 19, *н, о, п*). Следовательно, стекло не было проработано насквозь. Образец толщиной 1 мм при этом сохраняет свою форму без разрушения. Время выщелачивания, равное 7 ч, очевидно недостаточно для получения насквозь пористого стекла, с чем может быть связано меньшее значение $S_{\text{уд}}$ в этом случае (таблица 12). Дальнейшее увеличение содержания Fe_2O_3 в двухфазных стеклах приводит к уменьшению экстракции компонентов (натрия, бора и железа), а при достижении концентрации 10 мол. % выход компонентов прекращается вовсе [245]. Таким образом, получение ПС из стекол 8/70–8 и 8/70–10 затруднено, по крайней мере, в выбранных условиях эксперимента, например, в кислоте выбранной концентрации [246]. Известно, что возможно извлечь все железо из двухфазного стекла, содержащего вплоть до 15 мол. % Fe_2O_3 путем повышения нормальности HCl до 10 [195]. Отметим, что количество SiO_2 в выщелачивающем растворе не превышает 10%.

Экспериментальные данные показывают, что увеличение содержания Fe_2O_3 в двухфазном стекле замедляет выход компонентов нестойкой фазы из стекла, то есть повышает химическую устойчивость ЖНБС стекол выбранных составов, что согласуется с литературными данными (см. разделы 1.2.2.3. и 1.3.).



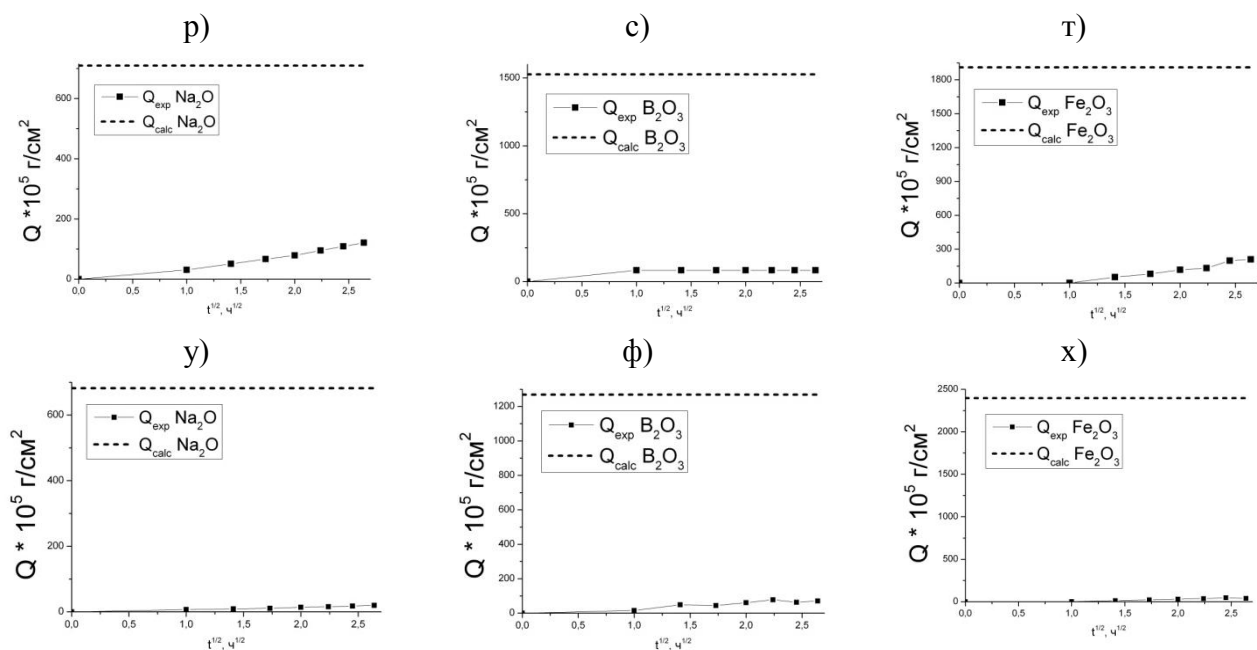


Рисунок 19 – Кинетика извлечения натрия (*а, г, ж, к, н, р, у*), бора (*б, д, з, л, о, с, ф*) и железа (*в, е, и, м, н, т, х*) из двухфазных стекол серии 1, термообработанных по режиму 550 °С, 144 ч. Стекла: 8/70–0.3: *а, б, в*; 8/70–2: *г, д, е*; 8/70–3: *ж, з, и*; 8/70–4: *к, л, м*; 8/70–6: *н, о, п*; 8/70–8: *р, с, т*; 8/70–10: *у, ф, х*.

Таблица 12. Состав и параметры структуры пористых стекол, полученных в результате выщелачивания двухфазных стекол серии 1 в 3М НСl в течение 7 ч, а также характеристики кварцойдных стекол, полученных в результате спекания пористых стекол [245]

| Обознач. двухфазного стекла | Состав пористого стекла по анализу, мол. % | | | | Каж. плотность, $\rho_{\text{каж.}}$, г/см ³ | Параметры пористой структуры | | | Характеристики кварцойдных стекол | |
|-----------------------------|--|-------------------------------|-------------------|----------------------------------|--|--------------------------------------|--|-----------------------|-----------------------------------|-----------------|
| | SiO ₂ | B ₂ O ₃ | Na ₂ O | Fe ₂ O ₃ * | | $S_{\text{уд.}}$, м ² /г | W , см ³ /см ³ | $D_{\text{ср.}}$, нм | T_{13} , °С | E_{η} , эВ |
| | | | | | | | | | - | - |
| 8/70** | 95.53 | 4.22 | 0.25 | - | - | 260.0 | 0.26 | 1.7 | 743 | 3.62 |
| 8/70–0.3 | 96.61 | 3.18 | 0.21 | - | 1.5469 | 124.5 | 0.35 | 6.1 | 745 | 3.35 |
| 8/70–2 | 96.57 | 3.18 | 0.24 | 0.01 | 1.4865 | 174.5 | 0.36 | 4.5 | 785 | 3.51 |
| 8/70–3 | 91.96 | 7.68 | 0.30 | 0.05 | 1.5398 | 201.8 | 0.39 | 4.3 | 775 | 3.41 |
| 8/70–4 | 96.91 | 2.84 | 0.24 | 0.01 | 1.4735 | 183.7 | 0.35 | 4.6 | 785 | 3.60 |
| 8/70–6 | 77.49 | 10.09 | 8.49 | 3.93 | 1.9849 | 60.1 | 0.29 | 3.0 | - | - |
| 8/70–8 | 73.00 | 12.99 | 6.40 | 7.60 | 2.4214 | 4.9 | 0.19 | - | - | - |
| 8/70–10 | 70.32 | 12.28 | 7.54 | 9.86 | 2.5067 | - | 0.18 | - | - | - |

Примечание. *-приведено значение валового железа в пересчете на Fe₂O₃.

** - Данные для 8/70 по анализу и параметрам пористой структуры приведены по материалам [247], характеристики кварцойдных стекол по материалам [72].

Отметим, что полученная информация о составах ПС может быть в дальнейшем использована для детализации диаграммы ликвации исследуемой системы.

В таблице 13 приведены полосы поглощения, наблюдаемые на спектральных зависимостях пропускания ПС (рисунок 20), полученных на основе двухфазных стекол серии 1.

Таблица 13. Полосы поглощения пористых стекол серии 1

| Стекло | Полосы поглощения, нм | | | | | | | | |
|----------|--------------------------|------------|-------|------------|------------|--------|--------|------------|------------------------------------|
| | УФ | Фиол. | Синий | Гол. | Зелен. | Желтый | Оранж. | Красный | Ближ. ИК |
| 8/70–0.3 | 395 | 405 425 | - | 461 482 | - | 563 | - | - | 714 935 1040 1070 1097 |
| 8/70–2 | 344 364 377 393 | - | - | - | 509 540 | 574 | - | 659 674 | 708 720 813 914 992 |
| 8/70–4 | 376 396 | - | - | - | - | 564 | - | 698 | 1060 |

Несмотря на то, что Fe_2O_3 остается в ПС лишь в виде примесей, их наличие проявляется на оптических спектрах в виде слабых полос поглощения. Полосы вблизи 377–379 нм (для ПС на основе 8/70–2 и 8/70–4) можно отнести к трехвалентному железу в тетраэдрической координации [91]. Полосы в районе 344, 393–396, 405, 425 и 574 нм можно приписать к трехвалентному железу в октаэдрической координации [226–229]. Полоса 364 относится к совместному присутствию ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} , а полосы 461 и 482 нм к наличию ионов Fe^{3+} [228]. Полоса 509 нм отвечает за катионы двухвалентного железа в октаэдрической координации [227, 228]. Полосы 659, 674, 698, 708 и 714 нм находятся в интервале поглощения красящих группировок типа $\text{Fe}^{3+}\text{—O—Fe}^{2+}$ [231, 232]. Полосами поглощения в районе 935–1097 нм обладает двухвалентное железо [230].

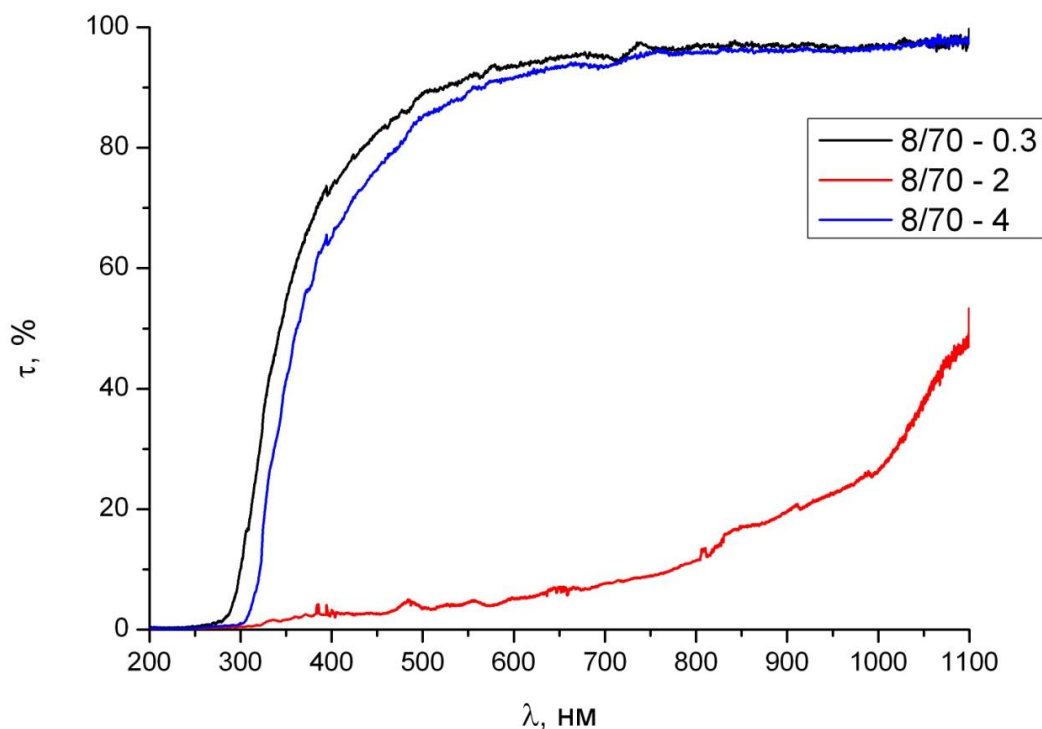


Рисунок 20 – Спектры пропускания ПС, проработанных насквозь на примере стекол 8/70–0.3, 8/70–2 и 8/70–4.

Можно заметить, что полосы поглощения трехвалентного железа в тетраэдрической координации находятся только в ПС 8/70–2 и 8/70–4. С учетом литературных данных (раздел 1.3.) можно предположить, что с увеличением содержания Fe_2O_3 в стеклах происходит распределение железа между боратной и кремнеземной фазами при ликвации, и малая часть четырехкоординированного железа могла встроиться в кремнеземную сетку стекла. Однако количество Fe_2O_3 , обнаруженного в ПС при химическом анализе (таблица 12) настолько мало, что, скорее всего, наблюдаемые полосы поглощения обусловлены присутствием ионов железа, адсорбированных на внутренней поверхности пор образующегося ПС.

Из таблицы 12 видно, что добавка Fe_2O_3 (по сравнению со стеклом 8/70) повышает пористость в 1.5 раза, увеличивает средний диаметр пор в 2–3 раза и снижает удельную поверхность ПС практически вдвое. Среди ПС, полученных из железосодержащих стекол, состав 8/70–3 имеет наибольшую долю Fe_2O_3 , оставшегося в порах, самую развитую $S_{\text{уд}}$ и максимальную пористость W . Значения $S_{\text{уд}}$ и W для стекол, содержащих от 6 до 10 мол. % Fe_2O_3 , которые не были проработаны насквозь, заметно ниже параметров сквозных ПС, что еще раз показывает, что сквозного выщелачивания не произошло.

3.1.3. Усадка пористых стекол и вязкость кварцoidных стекол на их основе

В работе также была исследована усадка ПС в процессе их спекания. Для полученных в процессе спекания монолитных КС была измерена вязкость и определены значения температуры, при которой логарифм вязкости равен 13 (T_{13}) и энергия активации вязкого течения (E_{η}), рассчитанная по уравнению Аррениуса из прямолинейных зависимостей $\lg \eta = f(1/T)$. Результаты приведены в таблице 12.

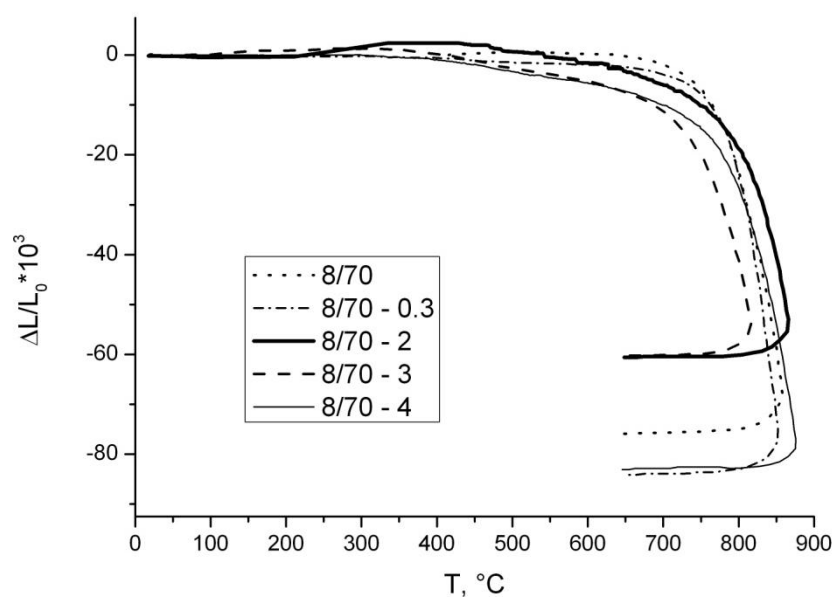


Рисунок 21 – Зависимость $\Delta l/l_0$ пластинок ПС от температуры при скорости нагрева 3 град·мин⁻¹.

Согласно литературным данным (раздел 1.1.3.3.) заметные изменения величин $\Delta l/l_0$ образцов ПС наблюдаются при нагревании в температурных интервалах 20–250, 300–550 и 600–800 °C.

Следует отметить, что перед измерениями усадки образцы ПС были предварительно высушены при 120 °C в течение 1 ч после чего были сразу помещены в печь дилатометра. В связи с этим в интервале 20–250 °C для исследованных ПС на рисунке 21 практически не наблюдается характерного расширения, связанного с удалением из пор влаги, адсорбированной в процессе хранения. Усадка в районе 370–700 °C обусловлена дегидроксилированием поверхности и перегруппировкой (спеканием) частиц вторичного кремнезема. При температурах выше 700 °C начинается размягчение кремнеземного каркаса. Из рисунка 36 видно, что наиболее интенсивное «сжатие» образцов начинается при температурах, близких к T_{13} по вязкости, что, как известно, связано со схлопыванием пор и началом вязкого течения в каркасе. Видно, что при охлаждении от температур в районе T_{13} линейные размеры образцов

всех ПС практически не меняются, что аналогично поведению в таких условиях кварцевого стекла. В целом наблюдается небольшое смещение интервала размягчения кремнеземного каркаса в область более высоких температур, по сравнению со стеклом 8/70 без железа.

Из таблицы 12 видно, что для стекол, содержащих до выщелачивания 2 мол. % Fe_2O_3 и более, величина T_{13} (которая с некой погрешностью может быть приравнена к T_g [32]) на 30–40° выше, чем у стекла без железа, несмотря на то, что в составах КС Fe_2O_3 присутствует лишь в виде примесей [248, 249].

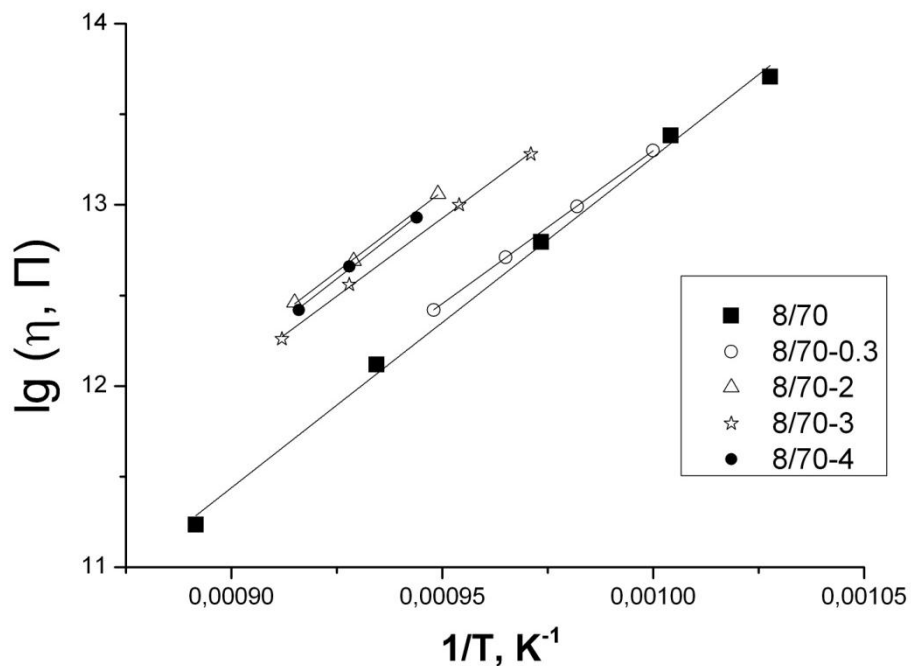


Рисунок 22 – Зависимости логарифма вязкости (Π) от обратной температуры для полученных кварцсодержащих стекол.

Измерения вязкости показали, что энергия активации вязкого течения стекла 8/70 и стекол, содержащих железо до выщелачивания, практически не отличаются друг от друга. Вязкость кварцсодержащих стекол определяется вязкостью кремнеземного каркаса. Содержание SiO_2 в каркасе всех ПС кроме 8/70–3 составляет примерно 96 %, в то время как у стекла 8/70–3 оно равно 92 %. Также у стекла 8/70–3 больше содержание борного ангидрида, который, как известно, понижает вязкость. Различия в составе стекол отразились на величине T_{13} . У стекла 8/70–3 значение T_{13} ниже, чем у остальных железосодержащих стекол на 10 °С.

Показано, что введение Fe_2O_3 в состав исходных двухфазных стекол в количестве более 2 мол. % повышает T_{13} и в некоторой степени термостабильность кварцсодержащих материалов, полученных на основе таких стекол.

3.2. Стекла серии 2 состава $(8 - x)\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 22\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{SiO}_2$, где $x = (2 \div 6)$ мол. %

3.2.1. Структура и свойства

Результаты анализа стекол, приведенные в таблицах 14 и 15, находятся в соответствии с составами по синтезу. Судя по данным, приведенным в таблице 15, в процессе синтеза происходит восстановление Fe_2O_3 до FeO .

Попытка синтезировать бесщелочное стекло состава (мол. %) $8\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 22\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{SiO}_2$ не увенчалась успехом, так как температура варки 1500°C , которой мы придерживались при синтезе всех остальных стекол, для этого состава недостаточна.

Таблица 14. Составы стекол серии 2 по анализу в пересчете на Fe_2O_3

| Стекло | мол. % | | | | мас. % | | | |
|---------|----------------|------------------------|-----------------------|---------------------------|----------------|------------------------|-----------------------|---------------------------|
| | SiO_2 | B_2O_3 | Na_2O | Fe_2O_3^* | SiO_2 | B_2O_3 | Na_2O | Fe_2O_3^* |
| 22/70-2 | 72.22 | 20.59 | 5.26 | 1.93 | 67.71 | 22.38 | 5.09 | 4.81 |
| 22/70-4 | 71.83 | 20.51 | 3.72 | 3.94 | 65.34 | 21.62 | 3.49 | 9.54 |
| 22/70-6 | 70.51 | 21.72 | 1.86 | 5.91 | 62.23 | 22.21 | 1.70 | 13.86 |

*-приведено значение валового содержания железа в пересчете на Fe_2O_3 .

Таблица 15. Составы стекол серии 2 по анализу

| Стекло | мол. % | | | | | мас. % | | | | |
|---------|----------------|------------------------|-----------------------|-------------------------|----------------|----------------|------------------------|-----------------------|-------------------------|----------------|
| | SiO_2 | B_2O_3 | Na_2O | Fe_2O_3 | FeO^* | SiO_2 | B_2O_3 | Na_2O | Fe_2O_3 | FeO^* |
| 22/70-2 | 72.17 | 20.58 | 5.27 | 1.87 | 0.11 | 67.72 | 22.38 | 5.10 | 4.67 | 0.13 |
| 22/70-4 | 71.24 | 20.34 | 3.69 | 3.09 | 1.63 | 65.47 | 21.66 | 3.50 | 7.56 | 1.80 |
| 22/70-6 | 69.19 | 21.31 | 1.83 | 3.93 | 3.74 | 62.51 | 22.31 | 1.71 | 9.43 | 4.04 |

*-приведено значение содержания железа в пересчете на FeO и Fe_2O_3 .

Таблица 16. Плотность стекол серии 2 для разных режимов тепловой обработки

| Стекло | Условия термообработки, $^\circ\text{C}/\text{ч}$ | | | |
|----------|---|---------|--------|-------|
| | Исходные | 550/144 | 650/10 | 700/2 |
| 22/70-2 | 2.246 | 2.255 | 2.251 | 2.251 |
| 22/70-4 | 2.288 | 2.301 | 2.289 | 2.287 |
| 22/70-6* | 2.320 | - | - | - |

*-плотность термообработанного стекла 22/70-6 не измерялась.

Плотность исследованных стекол практически не зависит от режима термообработки и растет по мере увеличения содержания в них Fe_2O_3 , что закономерно, учитывая высокую молекулярную массу железа (таблица 16).

Структура синтезированных стекол была исследована с помощью методов ПЭМ (рисунок 23), РФА (рисунки 24 и 25) и оптической спектроскопии (рисунок 26), результаты которых приведены далее. Рассмотрим полученные результаты на примере стекол, термообработанных по режимам 550 °С, 144 ч и 700 °С, 2 ч [250].

Для термообработанных стекол исследованной серии при увеличении содержания Fe_2O_3 наблюдается тенденция к переходу от двухкаркасной к капельно-матричной структуре (рисунок 23). У стекол, термообработанных по режиму 550 °С, 144 ч проявляются следующие особенности. Стекло 22/70–2 (рисунок 23, а) обладает двухкаркасной структурой с кристаллическими включениями, которые присутствуют в каналах нестойкой фазы (диаметр каналов 45–65 нм). По данным РФА в этом стекле регистрируются следовые количества магнетита (рисунок 24). В стекле 22/70–4 (рисунок 23, в) наблюдается капельно-матричная двухфазная структура с кристаллическими образованиями двух типов, имеющими признаки огранки. На дифрактограмме этого стекла присутствуют пики магнетита (Fe_3O_4), метасиликата железа (FeSiO_3) и $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а также, возможно, следы тридимита. В стекле 22/70–6 (рисунок 23, д) на фоне капельной структуры (диаметр капель 20–65 нм) присутствуют также мелкие кристаллические и сферолитные образования размерами 0.2–0.3 мкм. На дифрактограммах довольно явно выражены пики Fe_3O_4 и FeSiO_3 , также присутствуют следовые количества тридимита (рисунок 24).

По сравнению с тепловой обработкой при 550 °С, 144 ч у стекла 22/70–2, термообработанного по режиму 700 °С, 2 ч (рисунок 23, б), наблюдается увеличение объема матричной фазы двухкаркасной структуры и увеличение размера кристаллических скоплений в натриевооборотной фазе. На соответствующей дифрактограмме (рисунок 25) регистрируются небольшие пики магнетита.

В стекле 22/70–4 (700 °С, 2 ч) наблюдается капельно-матричная двухфазная структура с размером капель ~ 25 нм (рисунок 23, з). По данным РФА в этом стекле при 700 °С, так же как и при 550 °С, образуются Fe_3O_4 , FeSiO_3 и $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Надо отметить, что $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ является очень редко наблюдаемой формой оксида железа (III), которая метастабильна и обычно переходит в гематит при температуре выше 500 °С.

На настоящий момент мы пока не готовы назвать причины образования этого соединения. Однако необходимо отметить, что ранее в ЖНБС стеклах эта фаза уже наблюдалась в стекле сходного состава (мас./мол. %) $(5/5.52)\text{Na}_2\text{O}\cdot(20/19.67)\text{B}_2\text{O}_3\cdot(60/68.38)\text{SiO}_2\cdot(15/6.43)\text{Fe}_2\text{O}_3$ [199, 202, 204]. Составы обоих стекол лежат на одном разрезе при $K = [\text{SiO}_2]/[\text{B}_2\text{O}_3] \approx 3.5$.

В стекле 22/70–6 с увеличением температуры изотермической выдержки от 550 до 700 °С происходит укрупнение в два раза капель нестойкой фазы, в которых содержатся

кристаллические включения (рисунок 23, *e*), идентифицируемые нами как магнетит. Кроме того, помимо сферолитных образований, появляются кристаллы столбчатой формы размером до 0.4 мкм (врезка на рисунке 23, *e*), которые можно предварительно отнести к фазе FeSiO_3 , который, как известно, может иметь моноклинную или ромбическую сингонию [251]. Пики FeSiO_3 проявляются на дифрактограмме вместе с пиками магнетита и тридимита.

Таким образом, ликвационный распад в системе $(8 - x)\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 22\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{SiO}_2$ при температурах 550 и 700 °С сопровождается кристаллизацией железосодержащих соединений в низковязкой фазе. Содержание Na_2O в остающемся после кристаллизации преимущественно натриевоборосиликатном стекле меняется примерно от 6 мол. % в стекле 22/70–2 до 2 мол. % в стекле 22/70–6. Это означает, что в ряду стекол, с содержанием оксида железа 2 → 4 → 6 мол. % состав «остаточного» НБС стекла сдвигается от вершины купола расслаивания к его границе, переходя из области спинодального распада, характеризующегося двухкаркасной структурой выделившихся фаз, в область бинодального распада, для которого характерна капельно-матричная структура, что объясняет наблюдавшееся изменение морфологии фаз с составом стекла.

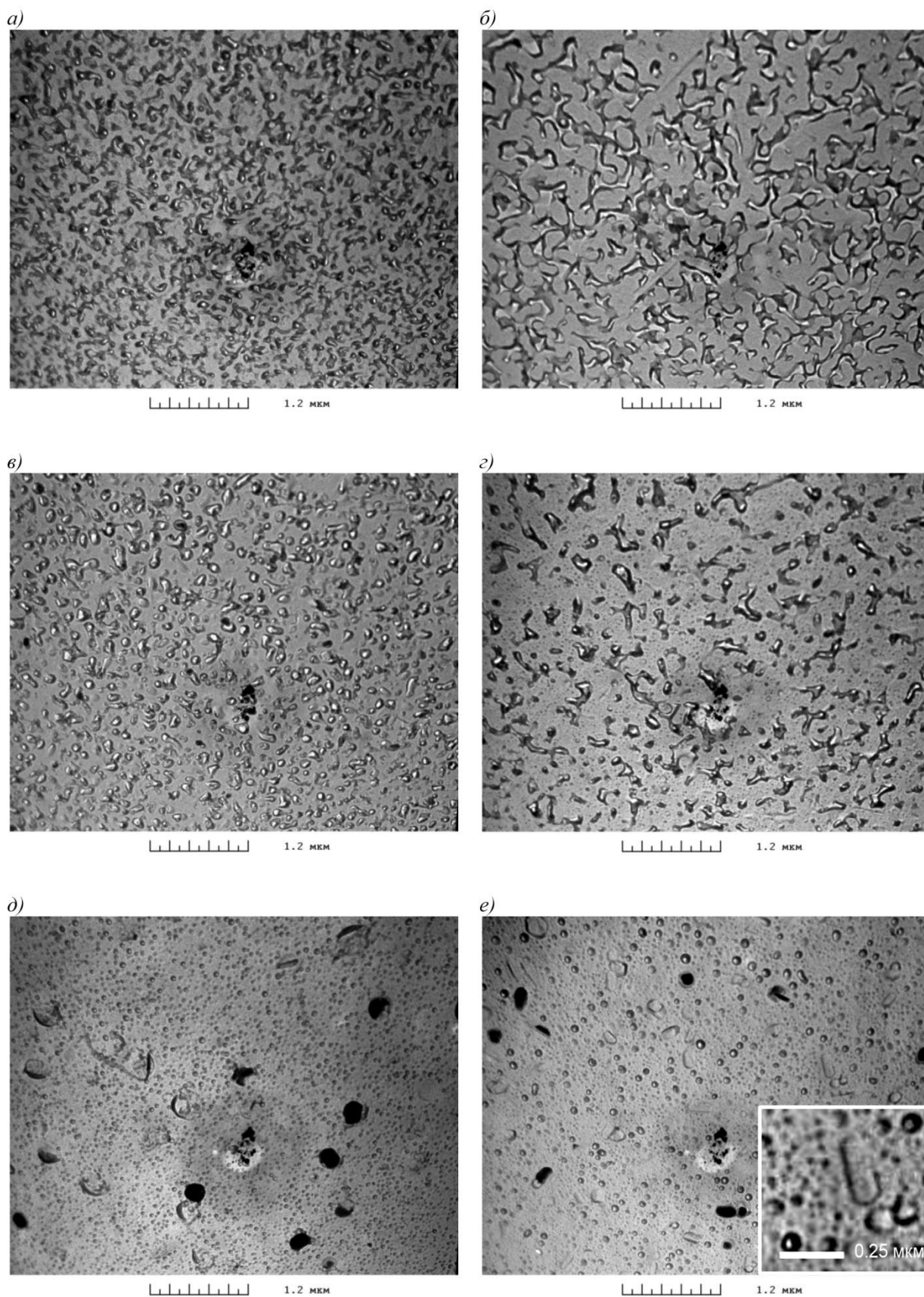


Рисунок 23 – Электронно-микроскопические фотографии стекол серии 2, содержащих 2 (а, б), 4 (в, г) и 6 (д, е) мол. % Fe_2O_3 , термообработанных по режимам 550 °С, 144 ч (а, в, д) и 700 °С, 2 ч (б, г, е) [225].

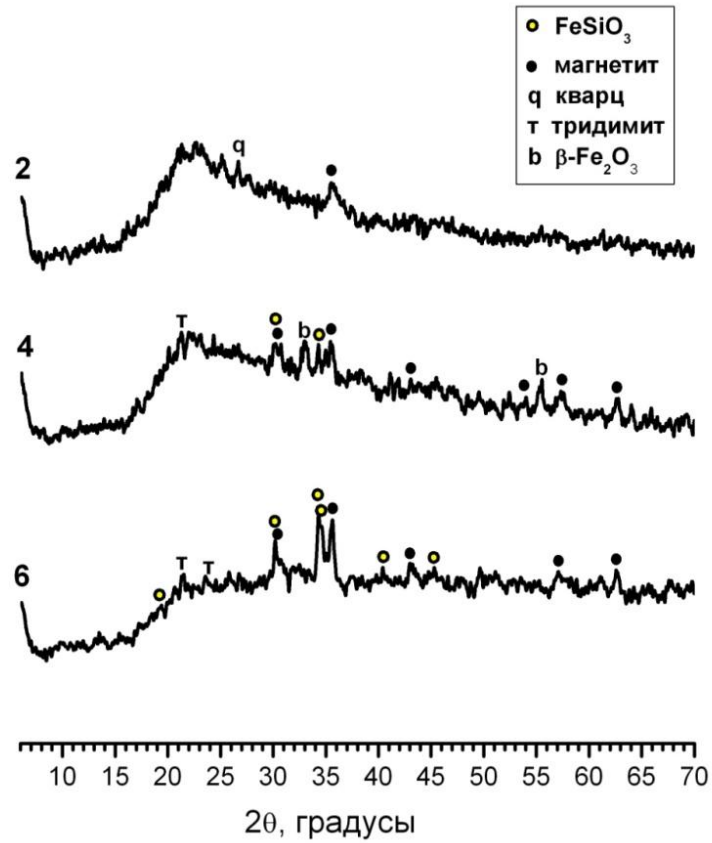


Рисунок 24 – Дифрактограммы для стекол серии 2, термообработанных при 550 °С, 144 ч

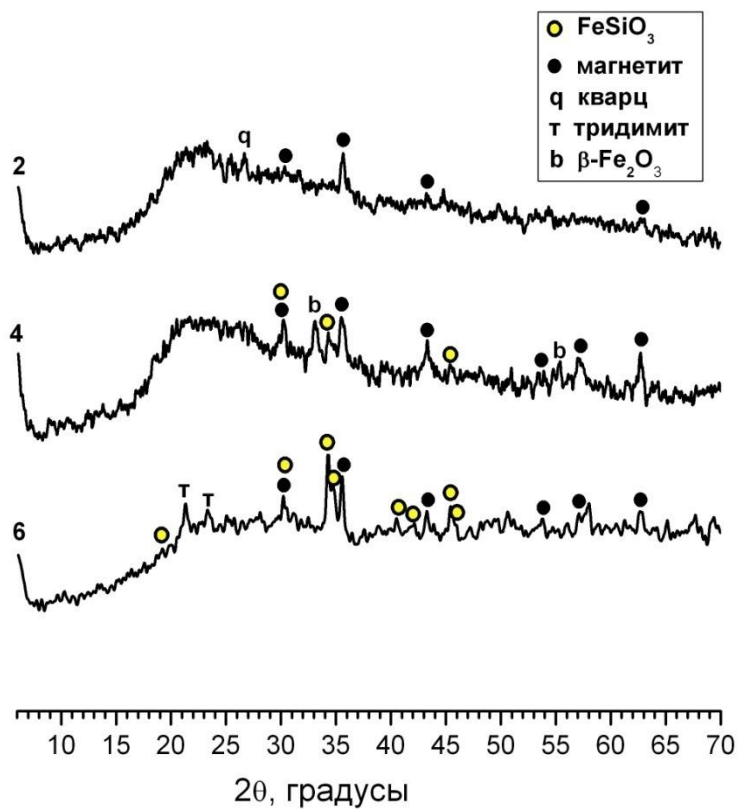


Рисунок 25 – Дифрактограммы для стекол серии 2, термообработанных при 700 °С, 2 ч

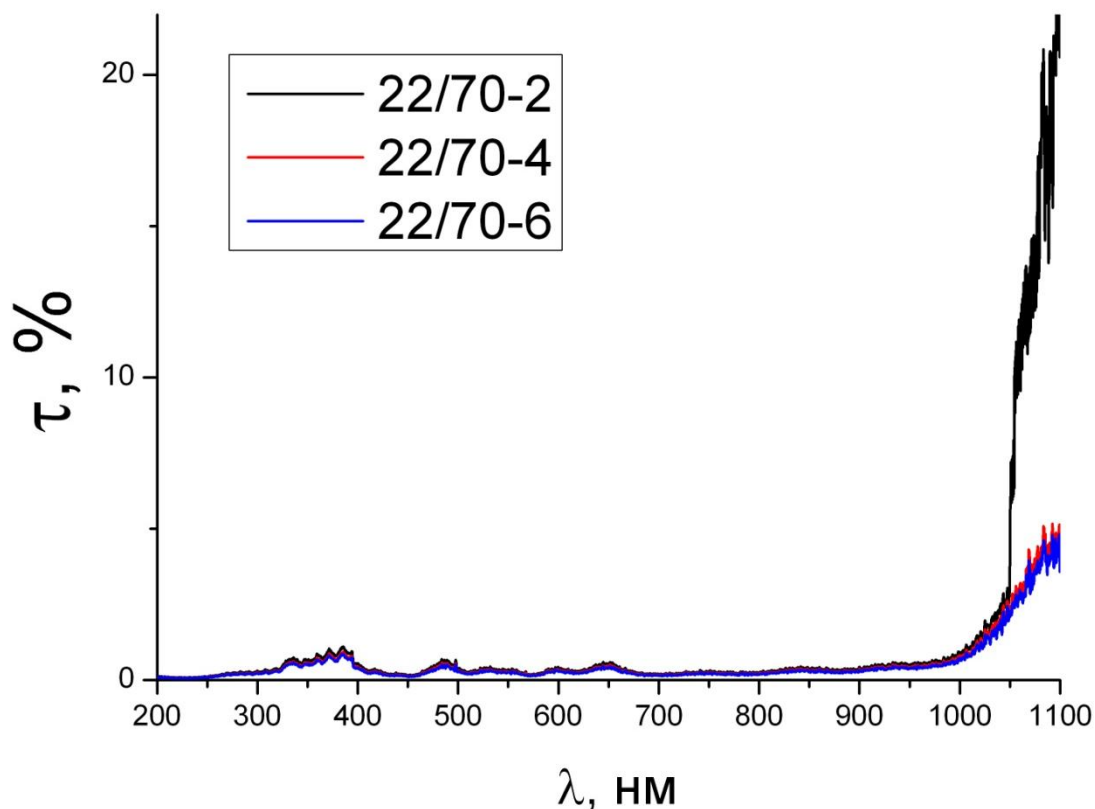


Рисунок 26 – Спектральные зависимости светопропускания стекол серии 2, термообработанных при 550 °С, 144 ч.

Таблица 17 – Полосы поглощения стекол серии 2, термообработанных при 550 °С, 144 ч

| Стекло | Полосы поглощения, нм | | | | | | | | |
|---------|--------------------------|---------|------------|---------|------------|--------|--------|---------|--------------|
| | УФ | Фиолет. | Синий | Голубой | Зеленый | Желтый | Оранж. | Красный | Ближний ИК |
| 22/70-2 | 322 344 365 379 | - | - | - | 510 | 574 | 620 | - | 1045 1089 |
| 22/70-4 | 344 352 364 379 | 411 | 432 454 | - | 509 539 | 574 | 620 | - | 1087 |
| 22/70-6 | 344 364 379 | 410 | 432 454 | - | 509 | 573 | 620 | - | 1087 |

На спектральных зависимостях пропускания у стекла, содержащего 2 мол. % Fe_2O_3 (рисунок 26) в УФ области наблюдаются полосы поглощения вблизи 322, 344, 364 и 379 нм. Согласно литературным данным полосу поглощения 344 нм можно приписать Fe^{3+} в искаженной октаэдрической координации. Полосу поглощения при 364 нм можно

одновременно отнести к колебаниям катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} , находящихся как в тетраэдрической, так и в октаэдрической координациях [228]. Полоса при 379 нм отвечает за катионы Fe^{3+} в тетраэдрической координации [91]. Также наблюдаются полосы поглощения вблизи 510, 620 и 1089 нм, которые соответствуют Fe^{2+} в октаэдрической координации [228, 230, 252] и полосы вблизи 574 нм, которые можно приписать Fe^{3+} в октаэдрической координации [228, 252]. Для стекла 22/70–2 наблюдается полоса поглощения 1045 нм, соответствующая Fe^{2+} [230]. С увеличением содержания Fe_2O_3 до 4 мол. % на спектральных зависимостях светопропускания, помимо аналогичных вышеупомянутым, проявляются полосы вблизи 411 и 454 нм, что можно отнести к Fe^{3+} в октаэдрической координации [252], а также 432 нм, что характерно для Fe^{2+} в октаэдрической координации [227]. Для стекла, содержащего 6 мол. % Fe_2O_3 наблюдаются те же полосы, что и у стекол с меньшим содержанием оксида железа (таблица 17).

Таким образом, во всех исследованных стеклах трехвалентное железо присутствует в тетраэдрической и октаэдрической координациях, а двухвалентное железо – в октаэдрической координации. Из рисунка 26 видно, что при увеличении концентрации Fe_2O_3 у стекол серии 2 наблюдается заметный спад светопропускания в ближней ИК области.

В таблице 18 приведены данные по исследованию стекол серии 2 методом дилатометрии, из которой видно, что для всех режимов термообработки в стеклах серии 2 интервал ΔT больше 100 °С, за исключением стекла 22/70–2 без термообработки [233, 235]. При этом по данным ПЭМ в стеклах наблюдается двухфазная структура. Однако нельзя сделать заключение о конкретных величинах ΔT характерных для разных типов структуры, таких как двухкаркасная и капельно-матричная.

У стекла, содержащего 2 мол. % Fe_2O_3 , величина T_g практически не зависит, в пределах погрешности измерений, от условий тепловой обработки. С ростом количества вводимого Fe_2O_3 на концентрационной зависимости температуры стеклования просматривается отчетливая связь между содержанием Fe_2O_3 и влиянием режима термообработки на величины T_g . Отметим также, что на этих зависимостях наблюдается минимум при почти равном содержании оксидов Na_2O и Fe_2O_3 (рисунок 27). Для определения точного положения минимума, однако, на настоящий момент данных недостаточно.

Таблица 18. Температура T и время t термообработки стекол, их температуры стеклования T_g и начала деформации $T_{н.д.}$, разница между ними ΔT , определенные по дилатометрическим кривым исходных и термообработанных стекол, количество стеклообразных фаз¹⁾ в них по данным просвечивающей электронной микроскопии

| Обозначение стекла | Условия термообработки $T, ^\circ\text{C}/t, \text{ч}$ | $T_g, ^\circ\text{C}$ | $T_{g2}, ^\circ\text{C}$ | $T_{н.д.}, ^\circ\text{C}$ | $\Delta T=(T_{н.д.}-T_g)$ | Количество стеклообразных фаз по данным ПЭМ ¹⁾ |
|--------------------|--|-----------------------|--------------------------|----------------------------|---------------------------|---|
| 22/70-2 | Исх. | 460 | - ²⁾ | 548 | 88 | - |
| | 550/144 | 463 | 584 | 690 | 227 | 2 |
| | 650/10 | 468 | - | 657 | 189 | - |
| | 700/2 | 463 | - | 670 | 207 | 2 |
| 22/70-4 | Исх. | 455 | - | 667 | 212 | - |
| | 550/144 | 458 | 576 | 681 | 223 | 2 |
| | 650/10 | 458 | - | 691 | 233 | - |
| | 700/2 | 450 | - | 635 | 185 | 2 |
| 22/70-6 | Исх. | 475 | - | 628 | 153 | - |
| | 550/144 | 525 | - | 635 | 110 | 2 |
| | 650/10 | 458 | - | 632 | 174 | - |
| | 700/2 | 481 | - | 627 | 146 | 2 |

Примечания:

¹⁾ Речь идет о наличии или отсутствии ликвации в стеклах. При наличии капельной или каркасной ликвационной структуры на электронно-микроскопических снимках, подобной той, что образуется в НБС стеклах, диагностировались две жидкие фазы; под одной фазой подразумевается гомогенное стекло (микронеоднородное состояние не учитывалось).

²⁾ Температура стеклования T_{g2} не наблюдается

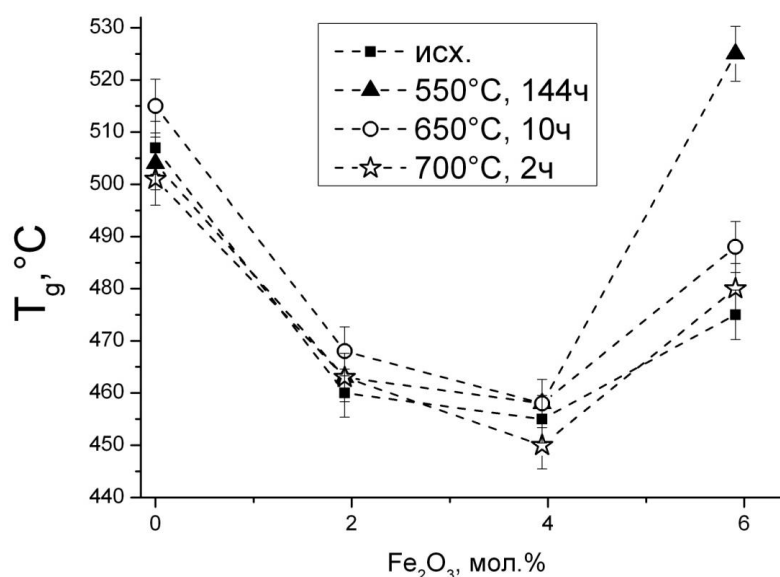


Рисунок 27 – Зависимость температуры стеклования стекол серии 2 от содержания в них Fe₂O₃ (в мол. % по анализу) для исследованных режимов термообработки.

Известно, что снижение T_g может свидетельствовать об уменьшении связности каркаса (см. раздел 1.2.2.1.). Возможно, в данном случае происходит разрыхление сетки стекла, из-за

формирования группировок $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_4]$. Из таблицы 17 видно, что трехвалентное железо присутствует в исследованных стеклах в тетраэдрической координации, что говорит в пользу этого предположения. Дальнейший рост температуры стеклования можно предварительно отнести к усилению формирования кристаллической фазы магнетита, что увеличивает T_g [110].

В работе также были изучены электрические свойства стекол серии 2 [241, 253]. Полученные результаты (таблица 19) сравнивались с НБС стеклами без добавок железа составов (мол. %): $8\text{Na}_2\text{O} \cdot 22\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{SiO}_2$ (8/70), $6\text{Na}_2\text{O} \cdot 24\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{SiO}_2$ (далее 6/70), $4\text{Na}_2\text{O} \cdot 26\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{SiO}_2$ (далее 4/70) и $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 29.4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 68.6\text{SiO}_2$ (далее 2/70). Режимы синтеза и тепловой обработки этих стекол описаны в [24]. Результаты по стеклу 2/70 приведены по материалам [254].

Таблица 19. Энергия активации электропроводности (E_a), логарифм удельного сопротивления при 200 °С и 300 °С, коэффициенты a и b уравнений, описывающих зависимости электропроводности от обратной температуры для каждого стекла и термообработки

| Обознач. стекла* | Условия термообработки $T, ^\circ\text{C}/t, \text{ч}$ | E_a , эВ | E_a , ккал/моль | a | b | $\lg\rho_{200^\circ\text{C}}$ | $\lg\rho_{300^\circ\text{C}}$ |
|------------------|--|------------|-------------------|------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 22/70–2 | исх | 1.23 | 26.7 | 2.67 ± 0.12 | -6223 ± 65 | 10.47 | 8.19 |
| | 550/144 | 1.27 | 28.4 | 2.61 ± 0.06 | -6411 ± 37 | 10.90 | 8.56 |
| | 650/10 | 1.21 | 29.3 | 2.49 ± 0.06 | -6108 ± 38 | 10.39 | 8.19 |
| | 700/2 | 1.22 | 27.9 | 2.54 ± 0.07 | -6180 ± 40 | 10.46 | 8.24 |
| 22/70–4 | исх | 1.28 | 28.2 | 2.02 ± 0.27 | -6450 ± 152 | 11.52 | 9.28 |
| | 550/144 | 1.23 | 29.5 | 1.55 ± 0.14 | -6226 ± 78 | 11.66 | 9.25 |
| | 650/10 | 0.87 | 28.4 | -0.63 ± 0.28 | -4416 ± 162 | 9.97 | 8.34 |
| | 700/2 | 1.27 | 20.2 | 2.21 ± 0.20 | -6438 ± 119 | 11.27 | 9.07 |
| 22/70–6 | исх | 1.15 | 29.4 | 0.84 ± 0.16 | -5788 ± 95 | 11.31 | 9.30 |
| | 550/144 | 1.25 | 26.4 | 1.33 ± 0.35 | -6330 ± 202 | 12.00 | 9.80 |
| | 650/10 | 1.08 | 28.9 | 0.36 ± 0.08 | -5446 ± 44 | 11.16 | 9.00 |
| | 700/2 | 1.18 | 24.9 | 1.07 ± 0.47 | -5951 ± 265 | 11.53 | 9.50 |

Известно, что в электропроводящих железосодержащих стеклах перенос электричества осуществляется при переходе электрона между ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} (см. раздел 1.2.2.2.). Это обычно сопровождается резким уменьшением E_a и уменьшением сопротивления. Из таблицы 19 видно, что по сравнению со стеклом 8/70 энергия активации железосодержащих

стекло несколько увеличивается, однако, имея при этом тот же порядок величины, что может говорить о наличии в них ионного типа проводимости. Изменение E_a может также указывать не только на смену механизма проводимости, но и на вариации концентрации переносчиков тока (в случае ионной проводимости). По сравнению со стеклом 8/70, составы стекол серии 2 лежат в малощелочной области, следовательно, содержат меньшее количество ионов Na^+ .

На рисунке 28 представлены типичные зависимости $\lg \sigma = f(1/T)$ для стекол серии 2, которые имеют линейный характер без изломов, что может свидетельствовать о неизменности типа проводимости.

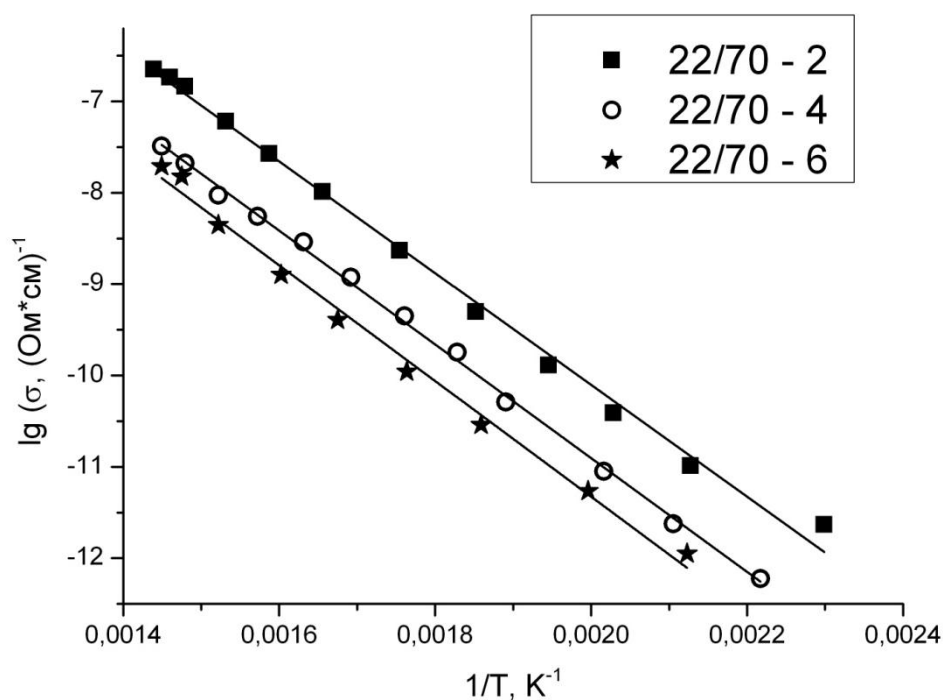


Рисунок 28 – Зависимость логарифма электропроводности от обратной температуры для стекол серии 2, термообработанных по режиму 550 °С, 144 ч.

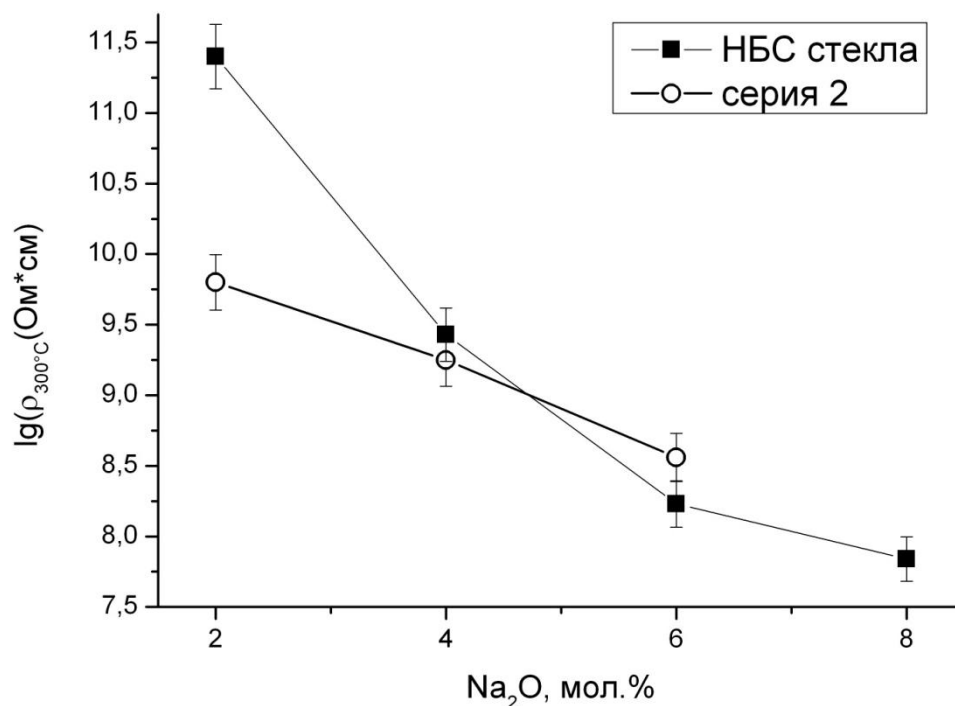


Рисунок 29 – Зависимости логарифма электросопротивления при 300 °С для стекол серии 2 и НБС стекол без добавок железа, термообработанных при температуре 550 °С.

Из графика, представленного на рисунке 29, видно, что в нашем случае влияние Fe_2O_3 на проводимость не столь значительно, как можно было бы ожидать. По мере увеличения содержания Na_2O (и уменьшения содержания Fe_2O_3 , соответственно) происходит слабый спад сопротивления (рост проводимости), что обусловлено увеличением концентрации переносчиков тока (ионов Na^+). По мере увеличения концентрации Fe_2O_3 не происходит резкого снижения сопротивления, что наблюдается при переходе к электронному типу проводимости. Также из рисунка 29 видно, что значения $\lg\rho_{300^\circ\text{C}}$ железосодержащих стекол в пределах погрешности измерений практически совпадают с величинами для НБС стекол 4/70 и 6/70 без железа. Электропроводящие железосодержащие кристаллические соединения, образующиеся в стеклах 22/70–4 и 22/70–6, по всей видимости, не вносят значительный вклад в проводимость ввиду того, что они представляют собой разобщенные формирования, а не связанные между собой фазы. Это также коррелирует с предположением, сделанным нами ранее о том, что большая часть железа выпадает в виде кристаллических соединений и содержание Na_2O в остаточном стекле меняется практически как в чистых НБС стеклах: от 6 мол. % до 2 % (стекло 22/70–2 → стекло 22/70–6). Следует также учитывать изменение типа структуры с двухкаркасной на капельно-матричную, которое обуславливает уменьшение проводимости по мере замещения Na_2O на Fe_2O_3 , то есть замедление транспортных процессов электропереноса.

3.2.2. Химическая устойчивость, получение пористых стекол

Ввиду структурных особенностей стекол серии 2 для исследования химической устойчивости нами были выбраны стекла 22/70–2 и 22/70–4, термообработанные по режиму 550 °С, 144 ч [250].

Прямолинейный характер кинетических зависимостей толщины проработанного слоя, представленных на рисунке 30, говорит о диффузионном характере процесса выщелачивания. Зависимости не проходят через начало координат, а пересекают ось абсцисс, что характерно для процесса взаимодиффузии, облегченной внутренним гидролизом сетки стекла [244]. На графике также приведены данные для НБС стекла без добавок железа состава (мол. %) $5.76\text{Na}_2\text{O} \cdot 21.60\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 72.33\text{SiO}_2 \cdot 0.51\text{Al}_2\text{O}_3$ (далее 5.76/72.33). Как и в случае стекол серии 1, видно, что по сравнению с НБС стеклом без железа близкого состава с ростом содержания Fe_2O_3 в двухфазном стекле скорость кислотной проработки уменьшается. Для сквозного выщелачивания слоя толщиной 0.5 мм для стекла 5.76/72.33 требуется 0.6 ч, для стекла 22/70–2 уже 1.8 ч, а для стекла 22/70–4 необходимо 6 ч.

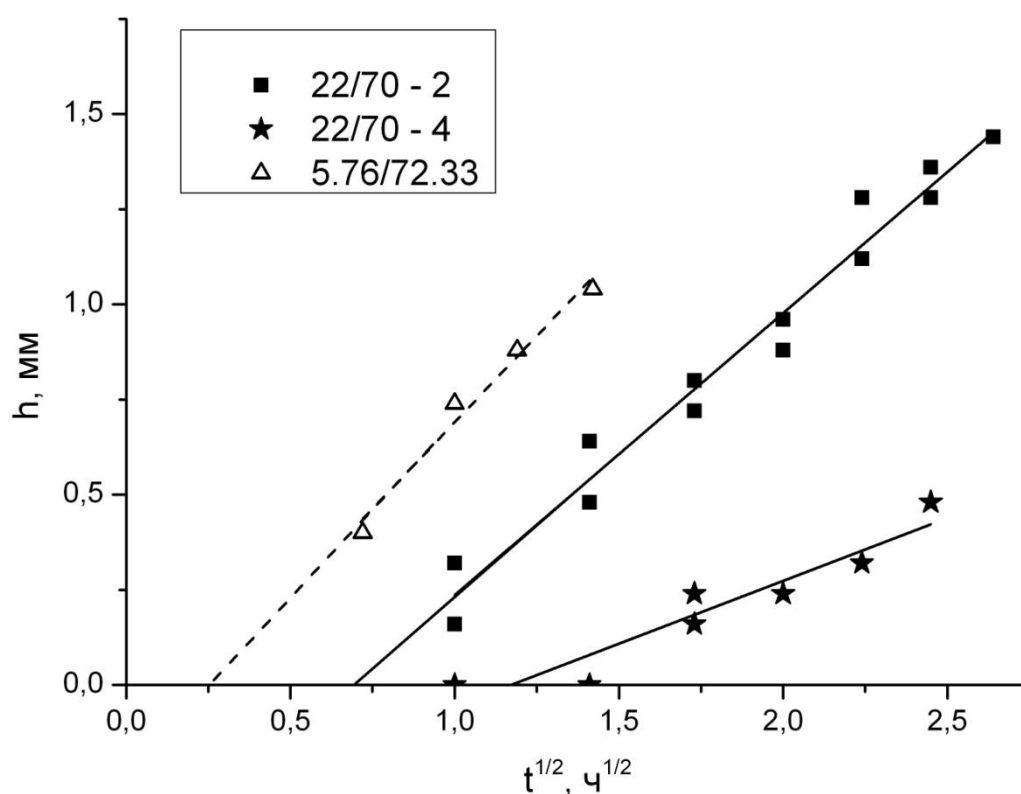


Рисунок 30 – Кинетические зависимости толщины слоя, выщелоченного в изученных двухфазных стеклах в 3М растворе HCl при кипячении.

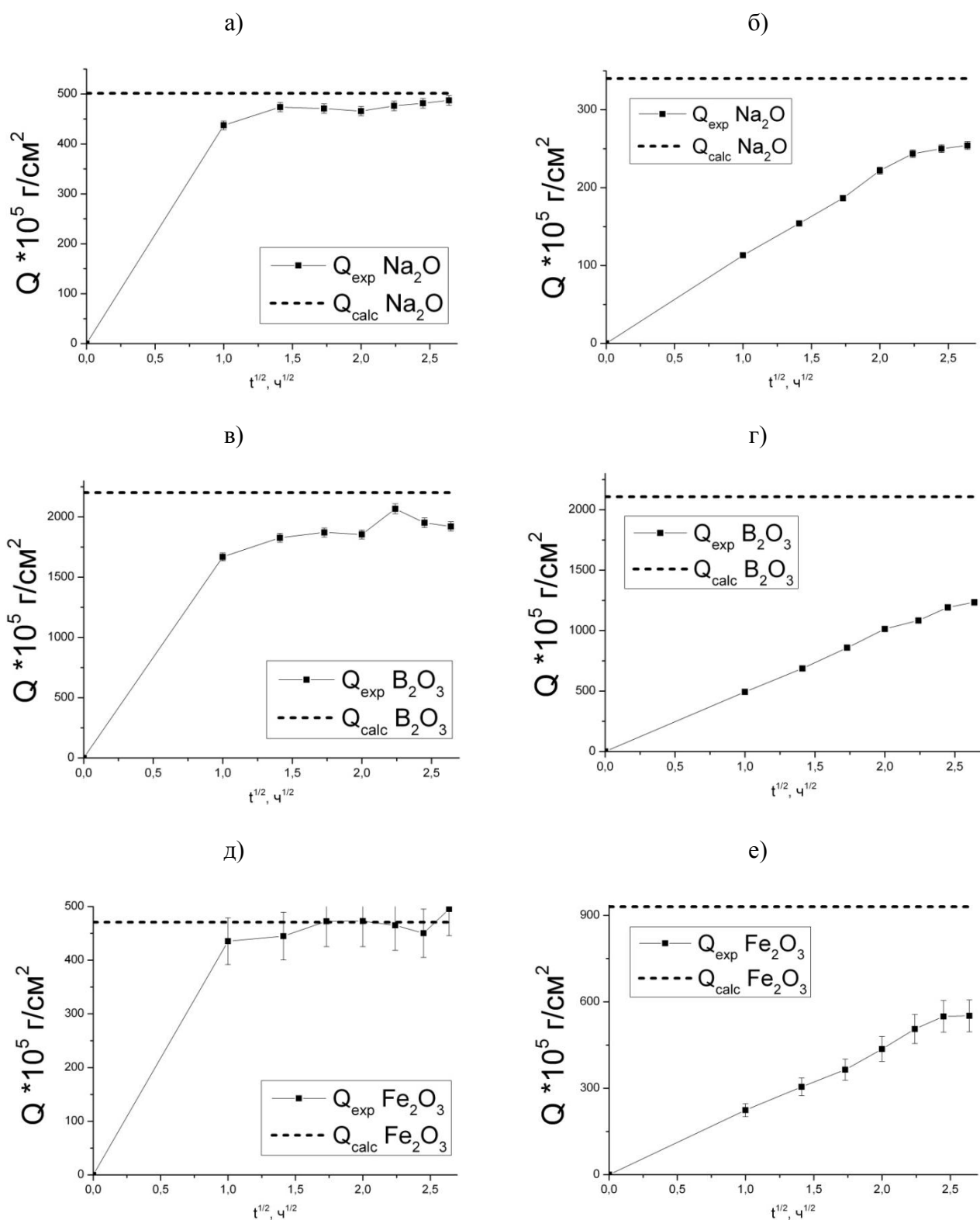


Рисунок 31 – Кинетические кривые выхода компонентов натрия (а, б), бора (в, г) и железа (д, е) из стекол 22/70–2 (а, в, д) и 22/70–4 (б, г, е) за 7 ч.

Для стекол серии 2 на кривых выхода компонентов в раствор (рисунок 31), как и на кинетических зависимостях роста толщины проработанного слоя (рисунок 30), наблюдается

уменьшение выхода Na_2O , B_2O_3 и Fe_2O_3 с увеличением общего содержания оксида железа, то есть, процесс массопереноса компонентов нестойкой фазы в раствор замедляется.

Экспериментальный выход компонентов Na_2O , B_2O_3 и Fe_2O_3 в стекле 22/70–2 (рисунок 31, *a*, *в*, *д*) близок к теоретическому, кривые выходят на плато уже через ~ 2 ч после начала эксперимента, что говорит о сквозной проработке стекла. При этом образцы сохраняют свою геометрическую форму без разрушения. Полученное ПС имеет следующий состав (мол. %) $0.32\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.01\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6.52\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 93.15\text{SiO}_2$.

Для стекла 22/70–4 (рисунок 31, *б*, *з*, *е*) кривые экстракции Na_2O и Fe_2O_3 выходят на плато, что может свидетельствовать о сквозной проработке этого стекла. В то же время экспериментальный выход бора меньше теоретического, что может быть обусловлено частичным нахождением его в кремнеземной фазе стекла, либо неполным его извлечением из химически нестойкой фазы стекла вследствие переосаждения в порах [206]. Тем не менее, по окончании эксперимента образцы раскрошились, что свидетельствует о непригодности этого стекла для получения стабильного «выживающего» ПС.

По данным химического анализа стекла 22/70–2 железо практически полностью переходит в выщелачивающий раствор и присутствует в ПС в виде примеси, тем не менее, образец имеет равномерную коричневую окраску. Согласно данным оптической спектроскопии (рисунок 32) железо в ПС содержится в виде Fe^{+3} в тетраэдрической и октаэдрической координациях и в виде железа Fe^{+2} в октаэдрической координации [91, 226, 228–230, 232]. Можно предположить, что железо адсорбируется на внутренней поверхности пор образующегося ПС.

В ходе исследования химической устойчивости было выявлено, что к сквозной кислотной проработке пригоден лишь один состав 22/70–2, из которого были получены пластины ПС, обладающего следующими параметрами пористой структуры: $S_{\text{уд.}} = 52 \text{ м}^2/\text{г}$, $W = 0.39 \text{ см}^3/\text{см}^3$ и $D_{\text{ср.}} = 14 \text{ нм}$.

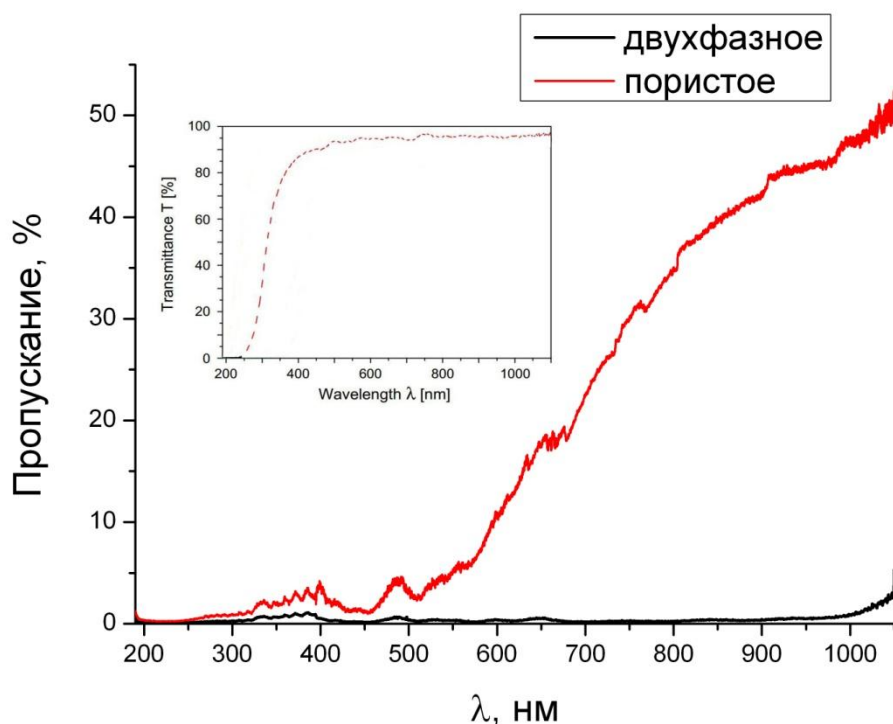


Рисунок 32 – Спектральные зависимости светопропускания двухфазного стекла 22/70–2 (т.о. 550 °С, 144 ч) и ПС, полученного на его основе. Врезка – светопропускание для пористого стекла на основе 8/70 по данным [255].

3.3. Стекла серии 3 состава $(16 - x)\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{SiO}_2$, где $x = (2 \div 10)$ мол. %. Структура и свойства

Результаты анализа стекол, приведенные в таблицах 20 и 21, находятся в соответствии с составами по синтезу. Судя по данным, приведенным в таблице 21, в процессе синтеза происходит восстановление Fe_2O_3 до FeO .

Таблица 20. Составы стекол серии 3 по анализу

| Стекло | мол. % | | | | мас. % | | | |
|----------|----------------|------------------------|-----------------------|------------------------------|----------------|------------------------|-----------------------|------------------------------|
| | SiO_2 | B_2O_3 | Na_2O | $\text{Fe}_2\text{O}_3^{**}$ | SiO_2 | B_2O_3 | Na_2O | $\text{Fe}_2\text{O}_3^{**}$ |
| 14/70–2 | 72.27 | 13.28 | 12.63 | 1.82 | 68.48 | 14.58 | 12.35 | 4.58 |
| 14/70–4 | 71.64 | 13.28 | 11.05 | 4.03 | 65.64 | 14.10 | 10.45 | 9.81 |
| 14/70–6 | 71.73 | 14.21 | 8.03 | 6.02 | 63.19 | 14.51 | 8.20 | 14.10 |
| 14/70–8* | 70.80 | 14.11 | 7.38 | 7.71 | 61.42 | 14.19 | 6.61 | 17.78 |
| 14/70–10 | 70.84 | 13.63 | 5.80 | 9.72 | 59.79 | 13.33 | 5.05 | 21.82 |

Примечания: * – стекло 14/70–8 также является стеклом 8/70–8, так как по составу оно укладывается, как в серию 1, так и в серию 3.

** -приведено значение валового содержания железа в пересчете на Fe_2O_3 .

Таблица 21. Составы стекол серии 3 по анализу

| Стекло | мол. % | | | | | мас. % | | | | |
|----------|------------------|-------------------------------|-------------------|--------------------------------|------|------------------|-------------------------------|-------------------|--------------------------------|------|
| | SiO ₂ | B ₂ O ₃ | Na ₂ O | Fe ₂ O ₃ | FeO* | SiO ₂ | B ₂ O ₃ | Na ₂ O | Fe ₂ O ₃ | FeO* |
| 14/70–2 | 72.06 | 13.24 | 12.60 | 1.54 | 0.56 | 68.53 | 14.59 | 12.36 | 3.88 | 0.64 |
| 14/70–4 | 71.39 | 13.24 | 11.02 | 3.68 | 0.67 | 65.69 | 14.12 | 10.46 | 9.00 | 0.73 |
| 14/70–6 | 70.17 | 13.91 | 8.84 | 4.68 | 2.40 | 63.37 | 14.56 | 8.23 | 11.25 | 2.59 |
| 14/70–8 | 70.01 | 13.95 | 7.31 | 6.52 | 2.21 | 61.58 | 14.22 | 6.63 | 15.24 | 2.33 |
| 14/70–10 | 68.85 | 13.25 | 5.64 | 6.65 | 5.61 | 60.18 | 13.42 | 5.08 | 15.44 | 5.87 |

*- приведено значение содержания железа в пересчете на FeO и Fe₂O₃.

Структура синтезированных стекол исследована с помощью методов ПЭМ (рисунок 33) и РФА (рисунок 34), результаты которых приведены далее. Рассмотрим получившиеся закономерности на примере стекол, термообработанных по режимам 550 °С, 144 ч и 700 °С, 2 ч.

У стекол 14/70–2 и 14/70–4 на снимках ПЭМ для обоих режимов термообработки наблюдается бесструктурная рябь (рисунок 33, *a – z*). Для стекла 14/70–4 также присутствуют первые признаки образования второй ликвационной фазы (рис. 1, *в, z*).

Для стекла 14/70–6 термообработка 550 °С, 144 ч приводит к появлению капельной фазы с диаметром капель 35–40 нм на фоне бесструктурной матрицы, а также кристаллической фазы с размерами образований 125–300 нм, что согласно данным РФА (рисунок 33, *д*) можно отнести к магнетиту. Повышение температуры термообработки ведет к исчезновению капельной фазы и уменьшению размеров кристаллических включений магнетита, у которых, однако появляется более четкая огранка (рисунок 33, *е*).

В результате термообработки при 550 °С, 144 ч в стекле 14/70–10 происходит фазовое разделение с образованием капельно-канальной структуры с диаметром каналов 25–35 нм. Термообработка 700 °С, 2 ч приводит к перерождению структуры стекла 14/70–10 от капельно-канальной к гладкой матричной структуре с каплевидными включениями со средними размерами 35–90 нм (рисунок 33, *и, к*).

В целом можно заметить, что с увеличением содержания Fe₂O₃ при термообработке 550 °С, 144 ч происходит изменение от гомогенной однофазной до капельно-канальной, а при термообработке 700 °С, 2 ч от однофазной до капельной структуры с включениями оксидов железа. Стекла, содержащие 4 и менее мол. % Fe₂O₃ при данных термообработках являются рентгеноаморфными (рисунок 34). Кристаллизация магнетита начинается при введении в стекло от 6 и более мол. % Fe₂O₃.

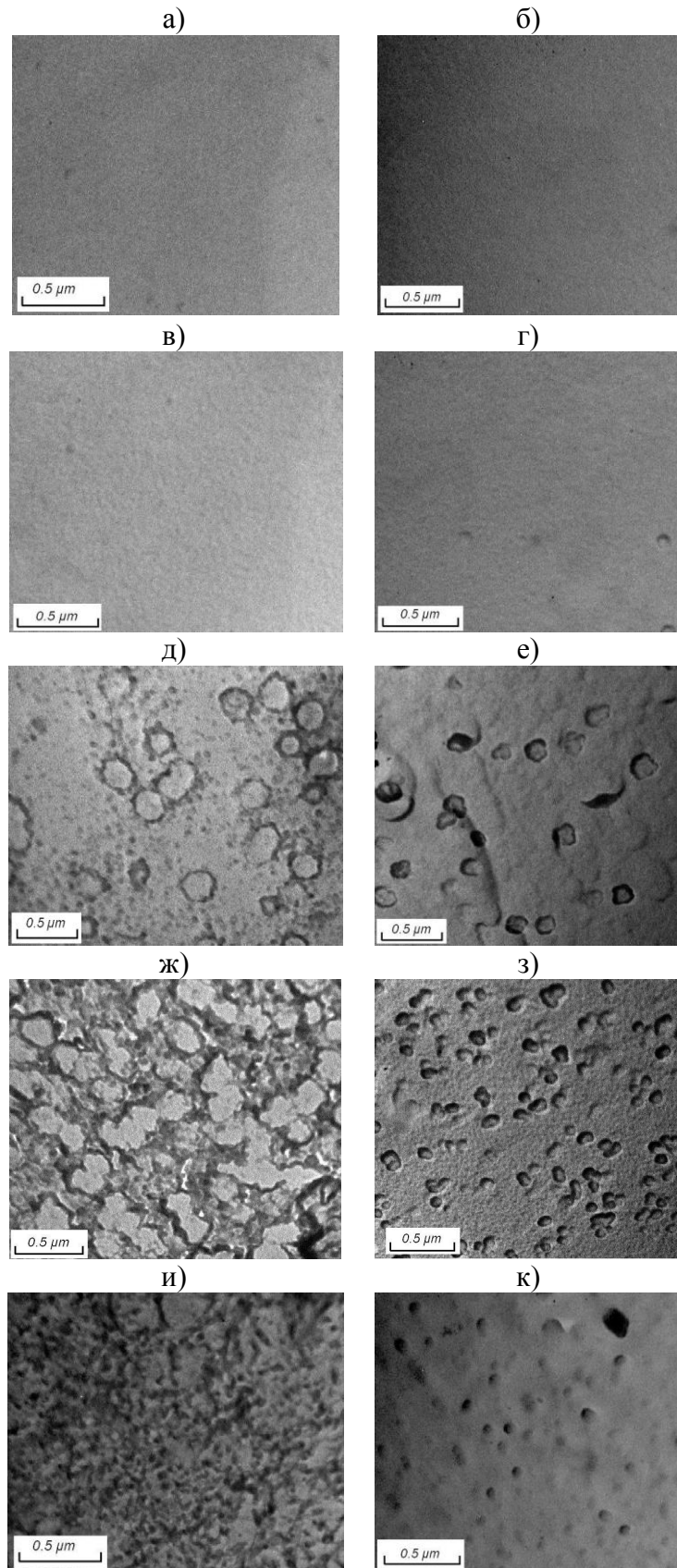


Рисунок 33 – Электронно-микроскопические фотографии стекол серии 3, термообработанных по режимам 550 °С, 144 ч (а, в, д, ж, и) и 700 °С, 2 ч (б, г, е, з, к). Стекла: 14/70–2: а и б; 14/70–4: в и г; 14/70–6: д и е; 14/70–8: ж и з; 14/70–10: и и к.

На дифрактограммах стекол, термообработанных при 700 °С, 2 ч (рисунок 34, б) только у стекла 14/70–8 наблюдаются пик кристобалита. Отсутствие его в остальных стеклах этой серии предположительно можно объяснить тем, что соотношения оксидов в этих стеклах не попадают в необходимый диапазон значений, при которых в ЖНБС стеклах формируется кристобалит (см. раздел 3.1.1). На дифрактограмме стекла 14/70–2 присутствует пик, идентифицировать который не удалось (рисунок 34, б).

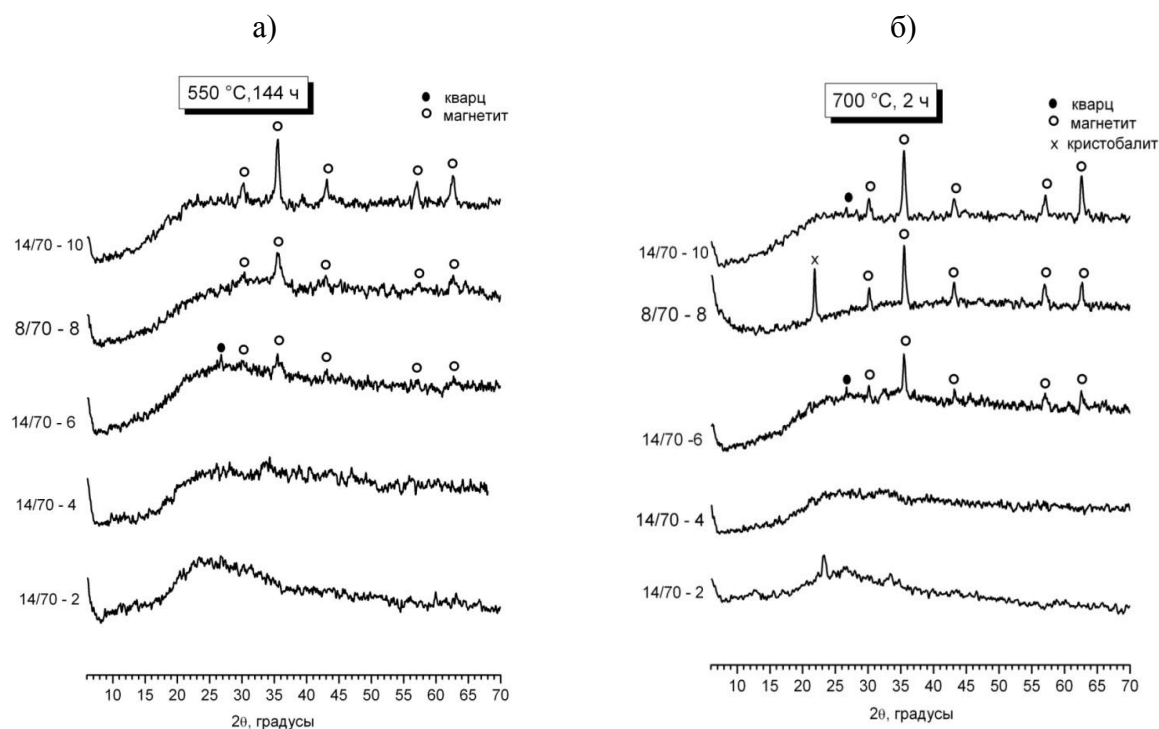


Рисунок 34 – Дифрактограммы стекол серии 3, термообработанных по режимам:
а) 550°С, 144 ч; б) 700 °С, 2 ч.

Согласно данным, приведенным в таблице 22, лишь у стекла 14/70–10 (550 °С, 144 ч) явно выражен второй интервал стеклования (T_{g2}), то есть дилатометрическим методом можно установить двухфазность (наличие ликвации). Стекло 14/70–10 при всех остальных термообработках кроме исходного и стекло 14/70–8 (550°С, 144 ч) имеют разницу ΔT больше 100 °С и, согласно ПЭМ снимкам, обладают при этом двухфазной ликвационной структурой. Стекла, содержащие менее 6 мол. % Fe_2O_3 (больше 10 мол. % Na_2O соответственно) являются однофазными по результатам ПЭМ, значения ΔT при этом составляют менее 65 °С. Имея в виду, что в тройной НБС системе выход за купол ликвации в разрезе 70 мол. % SiO_2 происходит уже при содержании Na_2O равном 10 %, можно предположить, что и в четырехкомпонентной железосодержащей системе при содержании Na_2O 10 % и более фазовое разделение также маловероятно.

Таблица 22. Температура T и время t термообработки стекол, их температуры стеклования T_g и начала деформации $T_{н.д.}$, разница между ними ΔT , определенные по дилатометрическим кривым исходных и термообработанных стекол

| Обозначение стекла | Условия термообработки $T, ^\circ\text{C}/t, \text{ч}$ | $T_g, ^\circ\text{C}$ | $T_{g2}, ^\circ\text{C}$ | $T_{н.д.}, ^\circ\text{C}$ | $\Delta T=(T_{н.д.}- T_g)$ |
|--------------------|--|-----------------------|--------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 14/70–2 | Исх. | 555 | - | 615 | 60 |
| | 550/144 | 562 | - | 610 | 48 |
| | 650/10 | 558 | - | 613 | 55 |
| | 700/2 | 560 | - | 608 | 48 |
| 14/70–4 | Исх. | 523 | - | 587 | 64 |
| | 550/144 | 523 | - | 580 | 57 |
| | 650/10 | 522 | - | 576 | 54 |
| | 700/2 | 520 | - | 577 | 57 |
| 14/70–6 | Исх. | 491 | - | 553 | 62 |
| | 550/144 | 512 | - | 582 | 70 |
| | 650/10 | 516 | - | 575 | 59 |
| | 700/2 | 516 | - | 578 | 62 |
| 14/70–8 | Исх. | 495 | - | 560 | 65 |
| | 550/144 | 510 | - | 622 | 112 |
| | 700/2 | 505 | - | 577 | 72 |
| 14/70–10 | Исх. | 477 | - | 557 | 80 |
| | 550/144 | 507 | 600 | 678 | 171 |
| | 650/10 | 507 | - | 669 | 162 |
| | 700/2 | 502 | - | 659 | 157 |

Значения температуры стеклования железосодержащих стекол этой серии сравнивались с величиной T_g для НБС стекла без железа состава (мол. %) $15\text{Na}_2\text{O} \cdot 15\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{SiO}_2$ (далее 15/70) по данным [39]. Из рисунка 35 видно, что добавка вплоть до 4 мол. % Fe_2O_3 приводит к резкому снижению T_g по сравнению с трехкомпонентным стеклом 15/70 для всех режимов тепловой обработки. Дальнейшее увеличение содержания Fe_2O_3 не сказывается на значениях T_g .

Известно, что для ЖНБС стекол, в которых соотношения $\alpha = C_{\text{Na}_2\text{O}}/C_{\text{B}_2\text{O}_3}$ и $\beta = C_{\text{Na}_2\text{O}}/C_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ меньше 0.2 и больше единицы, соответственно, к.ч. Fe^{3+} равно 6. В случае стекол с $\alpha > 0.2$ и $\beta > 1$ к.ч. равно 4 [195]. Для стекол, содержащих 2, 4 и 6 мол. % Fe_2O_3 , соотношения α и β , рассчитанные по данным таблицы 20, удовлетворяют диапазону четырехкоординированного трехвалентного железа. Следовательно, вероятно образование тетраэдрических комплексов $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_4]^-$, разрыхляющих сетку стекла, что вызывает снижение T_g . По мере дальнейшего увеличения содержания Fe_2O_3 , соотношения α и β не попадают в указанные диапазоны для конкретных к.ч. Также в стеклах проявляется фазовое разделение и влияние железа не столь однозначно.

На спектральных зависимостях пропускания стекла 14/70–10 (график не приведен) наблюдаются полосы поглощения, соответствующие трехвалентному железу в тетраэдрической (379 нм) [91] и октаэдрической координациях (344 нм) [226], а также полосы характерные для двухвалентного железа в октаэдрической координации (510 нм) [228].

Ввиду сложности измерения вязкости ликвируемых стекол, для дальнейших экспериментов были отобраны стекла 14/70–6, 14/70–4 и 14/70–2. Следует упомянуть, что несмотря на наличие в стекле 14/70–6 (550 °С, 144 ч) капель нестойкой фазы, в ходе измерения вязкости, не было обнаружено поведения, характерного для фазового разделения, т.е. формирование капельной структуры на начальной стадии не оказывает заметного влияния на вязкость исследованных стекол.

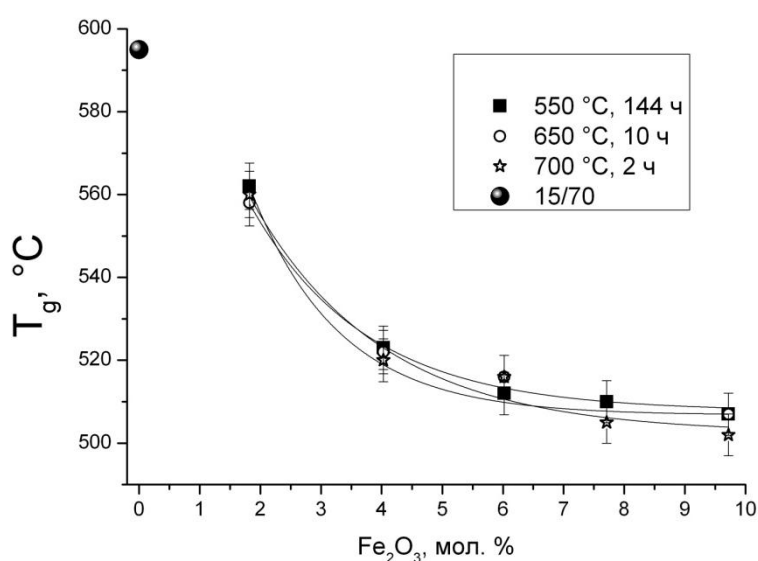


Рисунок 35 – Зависимость температуры стеклования от содержания Fe₂O₃ (мол. %) по анализу для стекол серии 3 для использованных режимов термообработки. Значение T_g для стекла 15/70 приведено по данным [39].

Надо отметить, что значения температуры стеклования и величины T₁₃ определенные по кривым теплового расширения и температурным зависимостям вязкости удовлетворительно совпадают друг с другом в пределах 4–8 °С.

Из таблицы 23 видно, что условия термообработки практически не влияют на вязкость исследованных стекол, что закономерно ввиду их однофазной структуры.

По мере увеличения содержания Fe₂O₃ наблюдается тенденция к понижению вязкости (рисунок 36), что согласуется с литературными данными [139, 256] и может подтверждать предположение о формировании группировок [Fe³⁺O₄]⁻, разрыхляющих сетку стекла.

Таблица 23. Значения температур T_{10} , T_{11} , T_{12} и T_{13} , при которых логарифм вязкости равен 10, 11, 12 и 13 соответственно, коэффициенты a и b уравнений, описывающих зависимости логарифма вязкости от обратной температуры, а также значения энергии активации вязкого течения E_{η}

| Обозначение стекла | Условия термообработки °С/ч | Температура, °С | | | | a | b | E_{η} , эВ |
|--------------------|-----------------------------|-----------------|----------|----------|----------|-------------------|------------------|-----------------|
| | | T_{10} | T_{11} | T_{12} | T_{13} | | | |
| 15/70* | - | 648 | 626 | 607 | 589 | -32.87 ± 2.28 | 39474 ± 2030 | 7.83 |
| 14/70-2 | 550/144 | 632 | 606 | 582 | 559 | -23.94 ± 1.04 | 30739 ± 894 | 6.09 |
| | 650/10 | 632 | 606 | 581 | 558 | -23.91 ± 1.37 | 30694 ± 1180 | 6.08 |
| | 700/2 | 629 | 605 | 582 | 560 | -26.21 ± 2.74 | 32670 ± 2350 | 6.48 |
| 14/70-4 | 550/144 | 603 | 575 | 550 | 525 | -21.08 ± 1.44 | 27220 ± 1178 | 5.40 |
| | 700/2 | 600 | 573 | 549 | 526 | -22.68 ± 4.14 | 28527 ± 3427 | 5.65 |
| 14/70-6 | 550/144 | 613 | 580 | 550 | 522 | -16.52 ± 0.98 | 23483 ± 806 | 4.65 |

*- по данным [39]

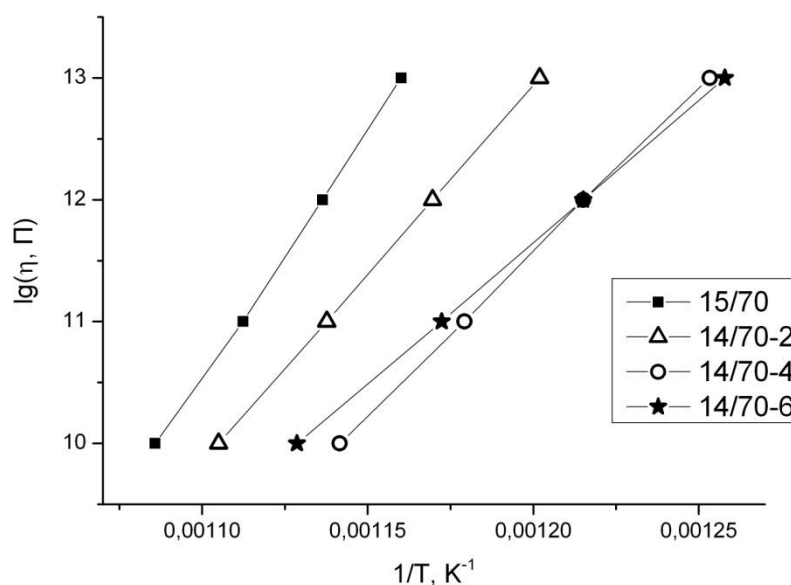


Рисунок 36 – Температурные зависимости логарифма вязкости для стекол серии 3, содержащих 2, 4 и 6 мол. % Fe_2O_3 , термообработанных при 550 °С, 144 ч. Кривая для НБС стекла 15/70 приведена по данным [39].

В ходе измерений электропроводности стекол серии 3 были получены следующие результаты (таблица 24).

По мере уменьшения содержания Fe_2O_3 , и соответственно, увеличения количества Na_2O в стеклах серии 3 электросопротивление уменьшается для всех режимов термообработки [235, 241], соответственно проводимость увеличивается (рисунок 37). Для НБС стекол без добавок Fe_2O_3 с содержанием SiO_2 70 мол. % наблюдается аналогичный характер зависимостей (рисунок 37), что может указывать на ионную природу проводимости в железосодержащих стеклах. Также следует иметь в виду, что с ростом содержания Na_2O стекла становятся однофазными и оксид натрия в них равномерно распределен по всему объему стекла, а не заключен в каналах или каплях нестойкой фазы, что может облегчать электроперенос. Энергия активации электропроводности при этом изменяется незначительно, в пределах $1.00 \div 1.19$ эВ, что близко к значению E_a стекла 8/70 (таблица 11).

Таблица 24. Энергия активации электропроводности (E_a), логарифм удельного сопротивления при 200 °С и 150 °С, коэффициенты a и b уравнений, описывающих зависимости электропроводности от обратной температуры для каждого стекла и термообработки

| Обозначение стекла* | Условия термообработки $T, ^\circ\text{C}/t, \text{ч}$ | E_a , эВ | E_a , ккал/моль | a | b | $\lg\rho_{200^\circ\text{C}}$ | $\lg\rho_{150^\circ\text{C}}$ |
|---------------------|--|------------|-------------------|-----------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 14/70–2 | исх | 1.00 | 22.9 | 2.24 ± 0.15 | -5025 ± 73 | 8.40 | 9.65 |
| | 550/144 | 1.06 | 24.4 | 2.64 ± 0.14 | -5344 ± 73 | 8.70 | 9.98 |
| | 650/10 | 1.05 | 24.2 | 2.64 ± 0.19 | -5296 ± 91 | 8.58 | 9.43 |
| | 700/2 | 1.16 | 26.7 | 3.62 ± 0.20 | -5846 ± 101 | 8.81 | 10.20 |
| 14/70–4 | исх | 1.08 | 25.0 | 2.84 ± 0.10 | -5471 ± 50 | 8.74 | 10.08 |
| | 550/144 | 1.13 | 26.0 | 3.23 ± 0.17 | -5698 ± 84 | 8.86 | 10.23 |
| | 650/10 | 1.05 | 24.3 | 2.67 ± 0.07 | -5321 ± 35 | 8.59 | 9.92 |
| | 700/2 | 1.10 | 25.5 | 2.95 ± 0.23 | -5574 ± 114 | 8.89 | 10.22 |
| 14/70–6 | исх | 1.08 | 24.8 | 2.35 ± 0.23 | -5436 ± 114 | 9.18 | 10.50 |
| | 550/144 | 1.15 | 26.6 | 3.20 ± 0.23 | -5817 ± 113 | 9.15 | 10.55 |
| | 650/10 | 1.10 | 25.5 | 2.54 ± 0.30 | -5573 ± 150 | 9.27 | 10.63 |
| | 700/2 | 1.09 | 25.2 | 2.52 ± 0.25 | -5519 ± 126 | 9.20 | 10.52 |
| 14/70–8 | 550/144 | 1.08 | 25.0 | 2.29 ± 0.16 | -5474 ± 83 | 9.37 | 10.64 |
| | 700/2 | 1.16 | 26.8 | 2.90 ± 0.11 | -5872 ± 61 | 9.43 | 10.98 |
| 14/70–10 | исх | 1.15 | 26.6 | 2.18 ± 0.27 | -5824 ± 145 | 10.15 | 11.58 |
| | 550/144 | 1.05 | 24.3 | 1.48 ± 0.22 | -5328 ± 118 | 9.78 | 11.09 |
| | 650/10 | 1.13 | 26.0 | 2.13 ± 0.23 | -5684 ± 124 | 9.95 | 11.30 |
| | 700/2 | 1.19 | 27.4 | 2.55 ± 0.12 | -6008 ± 65 | 10.11 | 11.64 |

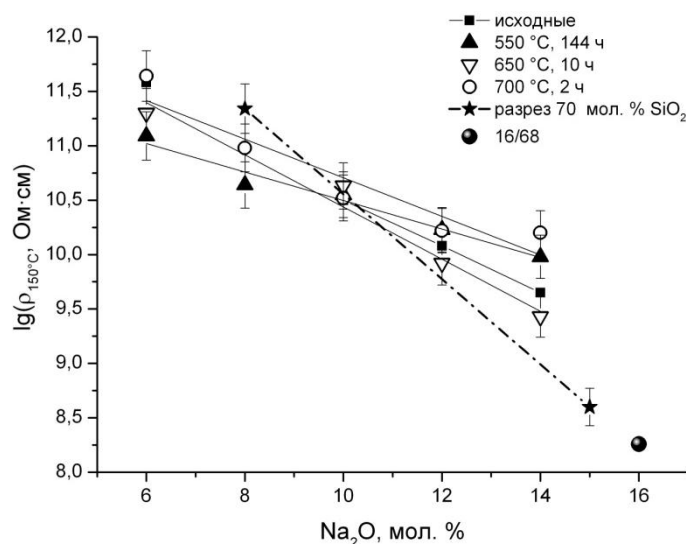


Рисунок 37 – Зависимости логарифма электропроводности при 150 °С от содержания Na_2O для стекол серии 3 для всех использованных режимов термообработки. Значения для НБС стекол по разрезу 70 мол. % SiO_2 приведены по данным [39]. Числа в обозначении НБС стекла 16/68 соответствуют: первое – содержанию Na_2O , второе через дробь – SiO_2 в мол. % по синтезу.

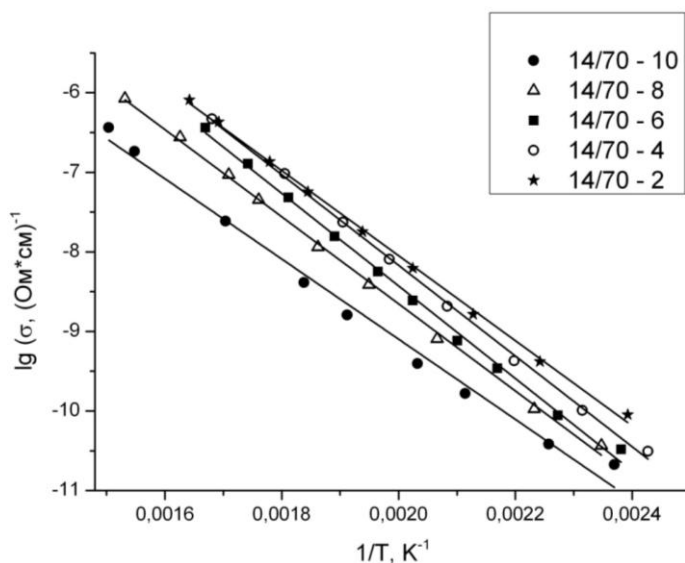


Рисунок 38 – Зависимость логарифма электропроводности от обратной температуры для стекол серии 3, термообработанных по режиму 550 °С, 144 ч.

На графиках зависимости логарифма электропроводности от обратной температуры для стекол серии 3 (рисунок 38) не наблюдается изломов, характерных при смене типа проводимости, что может подтверждать неизменность ионной природы проводимости в выбранных диапазонах составов стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$.

3.4. Области ликвации на диаграмме состояния четырехкомпонентных систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Обобщая полученные данные, можно заметить следующие закономерности. В пределах групп с одинаковым содержанием Fe_2O_3 , принадлежащих к разным сериям, в зависимости от соотношения $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3 = R$ доля FeO понижается по мере увеличения R при общей концентрации оксидов железа 4 мол. % и более (рисунок 39). Для стекол с малым содержанием Fe_2O_3 (2 мол. %) наблюдается отличное поведение, а именно доля FeO растет по мере увеличения R до ~ 0.37 , а затем меняется слабо.

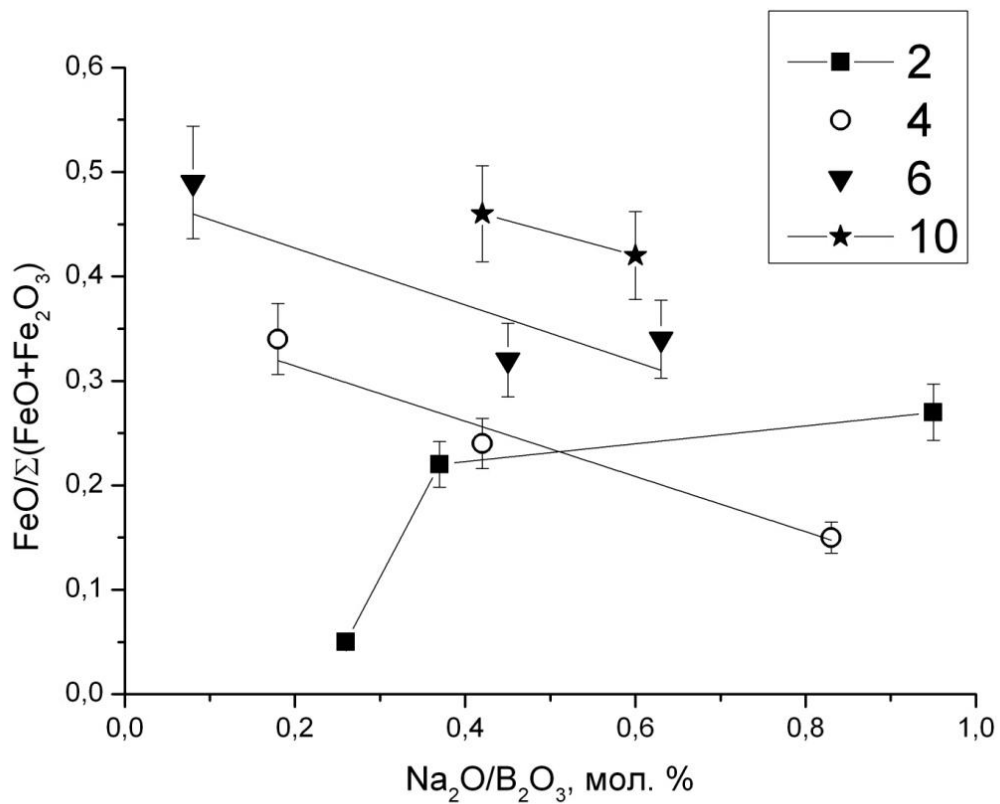


Рисунок 39 – Зависимости доли двухвалентного железа от R для групп стекол с одинаковым содержанием Fe_2O_3 – 2, 4, 6 и 10 мол. % по синтезу.

Плотность для всех групп стекол с одинаковым содержанием Fe_2O_3 растет при увеличении R (рисунок 40). Такое поведение характерно при введении в состав стекла оксидов модификаторов, которые заполняют полости в пространственном каркасе, в результате чего увеличивается количество массы в единице объема [231]. Также плотность возрастает по мере увеличения Fe_2O_3 ввиду его большой атомной массы.

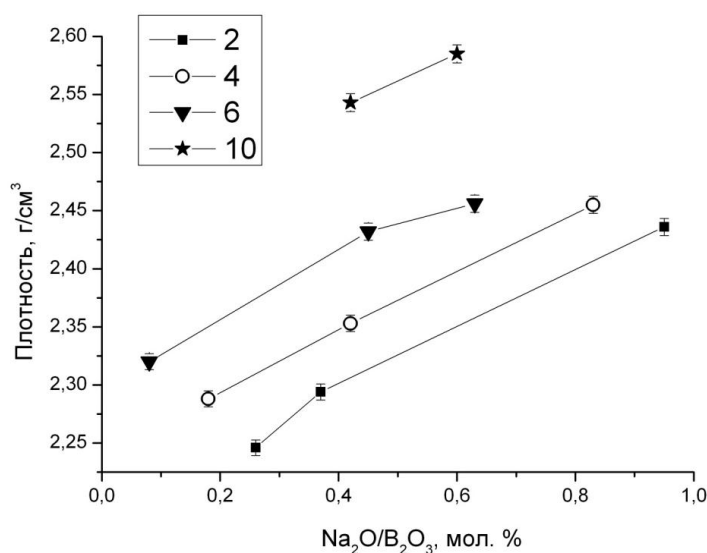


Рисунок – 40 Зависимости плотности от величины R для групп стекол с одинаковым содержанием Fe_2O_3 – 2, 4, 6 и 10 мол. % по синтезу.

На примере зависимости T_g от R для группы 2 мол. % Fe_2O_3 (рисунок 41, а) показана общая тенденция к росту T_g (упрочнению структуры) при увеличении соотношения R , характерная для всех групп содержания оксидов железа.

По мере увеличения содержания Na_2O происходит спад электросопротивления (см. например рисунок 41, б), соответственно рост электропроводности, что может указывать на то, что ионы Na^+ являются переносчиками тока в этих стеклах и наличие Fe_2O_3 не оказывает влияния на проводимость. Известно, что при наличии в стеклах смешанного типа проводимости наблюдается уменьшение общей электропроводности [163]. В нашем случае происходит ее увеличение, следовательно, можно предположить, что стекла данной группы обладают ионной проводимостью.

На рисунке 42 приведена зависимость $h = f(t^{1/2})$ для стекол 8/70–2 и 22/70–2, содержащих одинаковое количество Fe_2O_3 в исходном стекле – 2 мол. %. Ввиду того, что стекло 14/70–2 является однофазным, эксперименты по его выщелачиванию не проводились. Видно, что стекло 22/70–2 с меньшим содержанием Na_2O характеризуется более высокой скоростью выщелачивания. Для сквозной проработки пористого слоя толщиной в 0,5 мм для стекла 8/70–2 требуется 2 ч, для стекла 22/70–2 необходимо 1,8 ч. По данным ПЭМ размер ликвационных каналов стекла 22/70–2 (45–65 нм) в два раза больше, чем у стекла 8/70–2 (20–33 нм). При этом следует отметить, что скорость процессов взаимодействия с кислотой НБС стекол без добавок Fe_2O_3 определяется не размерами фазовых образований, а составом нестойкой фазы (см. раздел 1.1.3.3.).

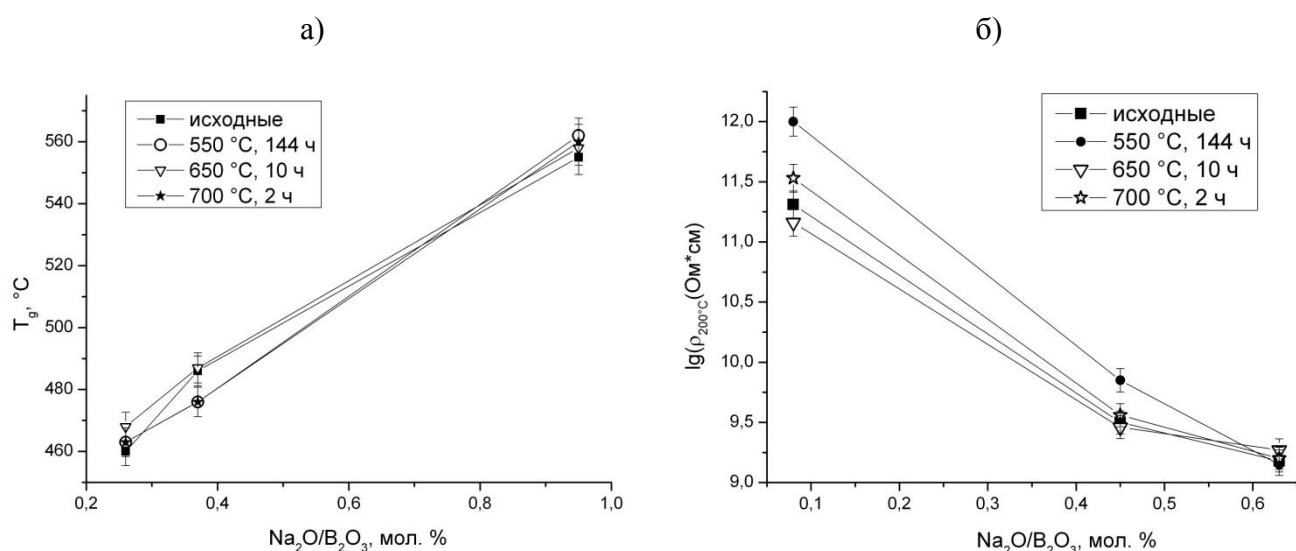


Рисунок 41 – а) Зависимость температуры стеклования от R для группы стекол с содержанием 2 мол. % Fe_2O_3 по синтезу для всех использованных режимов термообработки. б) Зависимости логарифма электросопротивления при 200 °C от R для группы стекол с содержанием 6 мол. % Fe_2O_3 по синтезу для всех использованных режимов термообработки.

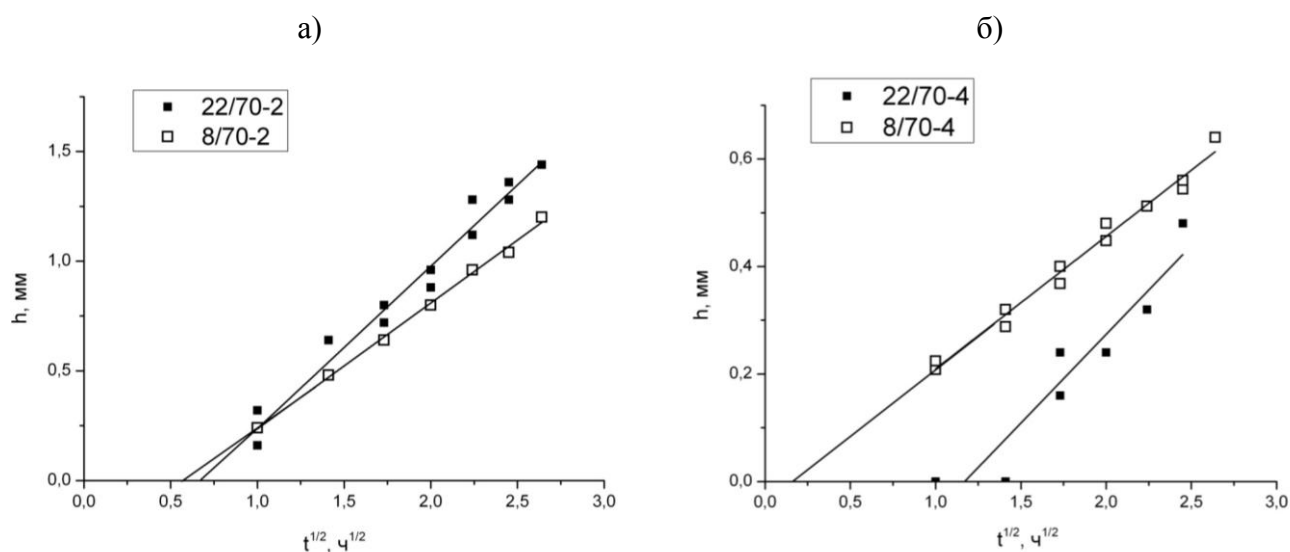


Рисунок 42 – Кинетические зависимости толщины слоя, выщелоченного в изученных двухфазных стеклах в 3М растворе HCl при кипячении: а) группа с содержанием Fe_2O_3 , равным 2 мол. %; б) группа с содержанием Fe_2O_3 , равным 4 мол. %

Из рисунка 42 видно, что, в отличие от группы с 2 мол. % Fe_2O_3 , по мере уменьшения содержания Na_2O в стеклах в пределах группы с 4 мол. % Fe_2O_3 скорость выщелачивания замедляется. Для сквозной проработки слоя толщиной 0.5 мм стекла 8/70–4 необходимо 4.7 ч, а для стекла 22/70–4 теоретически нужно затратить 6 ч. Следует иметь в виду, что стекло 22/70–4 обладает капельно-матричной структурой, в которой капли нестойкой фазы локально

соединены между собой тонкими перешейками, а не полноценными ликвационными каналами. Это приводит к разрушению стекла, которое происходит уже через 4 ч после начала эксперимента, то есть раньше времени, необходимого для сквозной проработки с получением ПС. В то время как для стекла 8/70–4 характерна двухкарасная структура, обуславливающая полную сквозную проработку в водных растворах кислот.

В рамках группы с 2 мол. % Fe_2O_3 при $R = 0.37$ и выше магнетит не образуется, что согласуется с литературными данными о том, что увеличение количества Na_2O снижает кристаллизацию магнетита (см. раздел 1.2.1.). Чем ниже концентрация оксида натрия, тем выше тенденция к кристаллизации. В группе стекол, содержащих 4 мол. % Fe_2O_3 , магнетит не образуется только при высоком содержании Na_2O ($R = 0.83$). При содержании Fe_2O_3 от 6 мол. % и выше магнетит формируется во всех изученных составах.

При сравнении групп стекол с одинаковым содержанием Fe_2O_3 – 2, 4, 6 и 10 мол. % в зависимости от замены Na_2O на B_2O_3 показано, что:

1. Для всех групп стекол наблюдается общая тенденция к росту T_g , а, следовательно, и к упрочнению структуры, при увеличении соотношения $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ [235].
2. С увеличением содержания переносчика электричества Na_2O (с ростом R) проводимость увеличивается независимо от структуры. Сделано предположение о том, что все исследованные стекла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-70\text{SiO}_2-(0.3\div 10)\text{Fe}_2\text{O}_3$ обладают ионной проводимостью. Возможной причиной отсутствия заметного влияния Fe_2O_3 на электропроводность исследованных составов, может являться формирование отдельно стоящих кристаллических фаз (Fe_3O_4 , FeSiO_3 , $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$), которые ввиду несвязанности между собой не участвуют в переносе электричества [241].
3. При содержании Na_2O более 10 мол. % стекла являются однофазными, при любом изученном содержании Fe_2O_3 [257].

Полученные данные по структуре ЖНБС стекол были использованы для построения границ области ликвации в разрезе 70 мол. % SiO_2 для температуры 550 °С (рисунок 43). Из рисунка 43 видно, что Fe_2O_3 не обладает ярко выраженным гомогенизирующим действием, как, например, Al_2O_3 [5], ликвация в системе сохраняется вплоть до концентрации Fe_2O_3 10 мол. %. Очерчены области составов, пригодных к сквозной кислотной проработке с получением ПС. Составы в разрезе 5 и 6 мол. % Na_2O при содержании железа от 2 до 10 мол. % могут быть рекомендованы для получения «выживающих» ПС, содержащих фазу магнетита. Области формирования кристаллических фаз Fe_3O_4 и FeSiO_3 при термообработке 550 °С, 144 ч очерчены на рисунке 44.

В результате проведенных исследований стекол методом дилатометрии и ПЭМ была выявлена связь разности характеристических дилатометрических температур ΔT с морфологией ликвационных фаз в четырехкомпонентной системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$. По сравнению с температурными диапазонами ΔT , соответствующими различным типам ликвационной структуры трехкомпонентной НБС системы (менее 60 °С для однофазной и более 80 °С для двухфазной), описанными в [7], при добавлении в систему четвертого компонента (Fe_2O_3) границы этих интервалов несколько расширяются, а именно, стекла с величиной ΔT в интервале 65÷100 °С могут быть как двухфазными, так и однофазными. Двухфазными являются стекла с разницей ΔT больше 100 °С. Стекла с интервалом ΔT менее 65 °С однофазны.

Применимость данного подхода к установлению факта фазового разделения в стеклах четырехкомпонентных систем была подтверждена нами на примере стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Натриевокалиевоборосиликатная система (НКБС) была выбрана потому, что стекла этой системы обладают большой практической значимостью. НКБС система является базовой для получения стеклоэмалевых покрытий различного назначения, например, легкоочищаемых (или ЕТС – Easy-To-Clean) и каталитических покрытий для защиты духовых шкафов бытовых плит [258]; эмалей для изделий из стали, черных и цветных металлов [259]; глазурей для майоликовых изделий, контактирующих с пищевыми средами [260]; антикоррозионных стеклоэмалевых покрытий для стальных баков водонагревателей технического и бытового назначения [261] и др. Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ также является основой для кронов, класса бесцветных оптических стекол, отличающихся значениями показателя преломления в пределах 1.50 ÷ 1.54 и коэффициента дисперсии от 67 до 55 [262, 263]. Стекла НКБС системы также могут служить исходными материалами для получения ПС с регулируемыми параметрами и оптическими свойствами, для применения их в качестве нанокompозитных материалов, функциональных элементов микроаналитических систем, микрооптических элементов, и др. [264, 265] В частности, получение ПС на базе НКБС системы, заполненного различными допантами (так называемое стекло "Phasil") открывает новый подход к производству волноводов высокой прочности с низкими потерями [266]. В [267, 268] показана возможность использования стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ для синтеза изделий волоконной оптики с высокой разрешающей способностью и требуемой чистотой поля зрения, а именно светоотражающей оболочки и защитной оболочки жесткого оптического волокна. Защитная оболочка предназначена для предупреждения нежелательного попадания светового луча из светоотражающей оболочки в соседний световод или в окружающую среду.

Ввиду того, что в обеих трехкомпонентных системах $K_2O-B_2O_3-SiO_2$ и $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ существует область метастабильной ликвации (см. раздел 1.1.2), закономерно существование области фазового разделения и в четырехкомпонентной системе $Na_2O-K_2O-B_2O_3-SiO_2$.

Результаты химического анализа составов синтезированных стекол, приведенные в таблице 25, находятся в соответствии с составами по синтезу.

Таблица 25. Составы изученных натриевокалиевоборосиликатных стекол по анализу

| № стекла | мол. % | | | | мас. % | | | |
|----------|-------------------|------------------|-------------------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------------------|------------------|
| | Na ₂ O | K ₂ O | B ₂ O ₃ | SiO ₂ | Na ₂ O | K ₂ O | B ₂ O ₃ | SiO ₂ |
| 1 | 5.76 | - | 33.69 | 60.55 | 5.63 | - | 36.98 | 57.39 |
| 2 | 4.10 | 2.10 | 33.49 | 60.31 | 3.98 | 3.09 | 36.38 | 56.55 |
| 3 | 2.06 | 4.20 | 32.79 | 60.95 | 1.97 | 6.11 | 35.30 | 56.62 |
| 4 | - | 5.97 | 33.64 | 60.39 | - | 8.61 | 35.85 | 55.54 |
| 5 | 2.84 | 3.25 | 32.40 | 61.51 | 2.74 | 4.75 | 35.06 | 57.44 |
| 6 | 2.05 | 2.24 | 34.62 | 61.09 | 1.98 | 3.30 | 37.54 | 57.18 |
| 7 | 4.64 | 4.94 | 29.74 | 60.68 | 4.45 | 7.19 | 32.00 | 56.36 |

Согласно данным ПЭМ (рисунок 45) стекло 1 обладает двухкаркасной структурой уже после отжига, диаметр каналов нестойкой фазы лежит в пределах 20–28 нм. Относительный объем нестойкой фазы составляет ~ 55–60 %. В термообработанном стекле также наблюдается двухкаркасная структура, диаметр каналов нестойкой фазы по сравнению с исходным стеклом увеличивается до 28–35 нм.

Стекло 2. Исходное стекло обладает капельно-канальной структурой, с диаметром каналов 14–18 нм. После термообработки тип структуры меняется на двухкаркасный с диаметром каналов 28–35 нм, нестойкая фаза при этом составляет примерно 50 %.

Стекло 5. Для исходного стекла наблюдается капельно-канальная структура с диаметром каналов 14 нм. При термообработке стекло приобретает двухкаркасную структуру с диаметром каналов 14 нм. Процентное содержание нестойкой фазы ~ 40 %.

Стекло 3. Для исходного стекла присуща капельно-канальная структура с диаметром каналов 17–20 нм. Нестойкая фаза составляет около 60 %. Термообработка приводит к формированию двухкаркасной структуры с диаметром каналов 30–35 нм.

Стекло 4. При термообработке стекла происходит переход от капельно-канальной структуры с диаметром капель 14 нм до двухкаркасной ликвационной структуры с диаметром каналов 10–14 нм.

В целом можно заметить, что термообработка стекол этой серии приводит к наведению ликвационной структуры с взаимопроникающими фазами и увеличению диаметра каналов нестойкой фазы.

Для серии 2 с равным содержанием щелочных оксидов наблюдаются следующие типы структур (рисунок 46). Стекло 6: как видно из рисунка 46, исходное стекло обладает двухкаркасной структурой с диаметром каналов 20–25 нм. Относительный объем нестойкой фазы составляет примерно 55 %. Для термообработанного стекла наблюдается ликвационная структура с взаимопроникающими фазами. Диаметр каналов по сравнению с исходным стеклом уменьшается до 14–20 нм, а объем нестойкой фазы сокращается до 38 %.

Стекло 5. См. выше.

Стекло 7. Исходное стекло обладает однофазной структурой, похожей на микроликвационную. У термообработанного стекла на фоне рыхлой матричной фазы наблюдается капельно-канальная структура с диаметром каналов 20–30 нм.

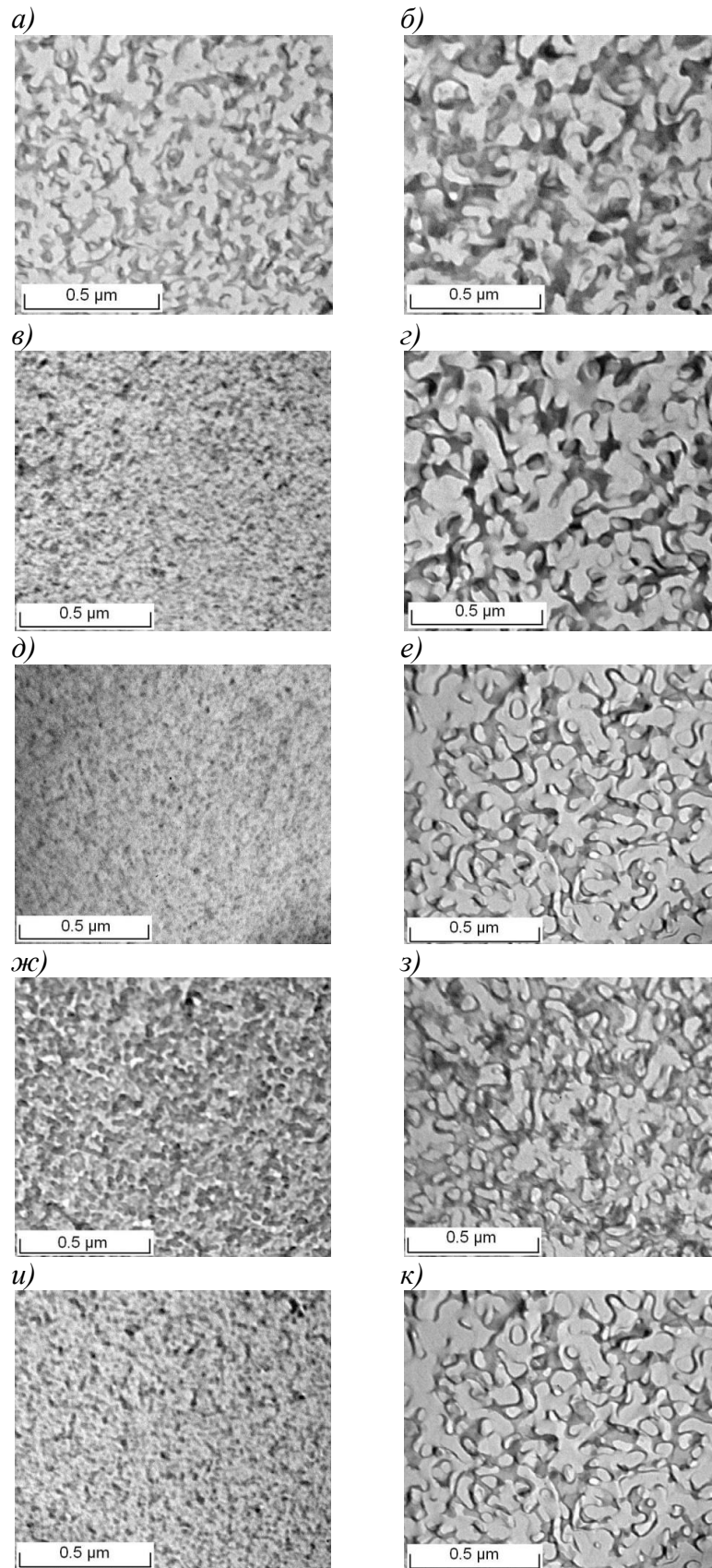


Рисунок 45 – Электронно-микроскопические фотографии стекол серии 1: $K_2O+Na_2O = 6$ мол. %, $SiO_2 = 60$ мол. %. Исходные стекла: *а, в, д, ж, и*. Термообработанные стекла: *б, г, е, з, к*.

Стекла: №1 – *а* и *б*; №2 – *в* и *г*; №3 – *ж* и *з*; №4 – *и* и *к*; №5 – *д* и *е*.

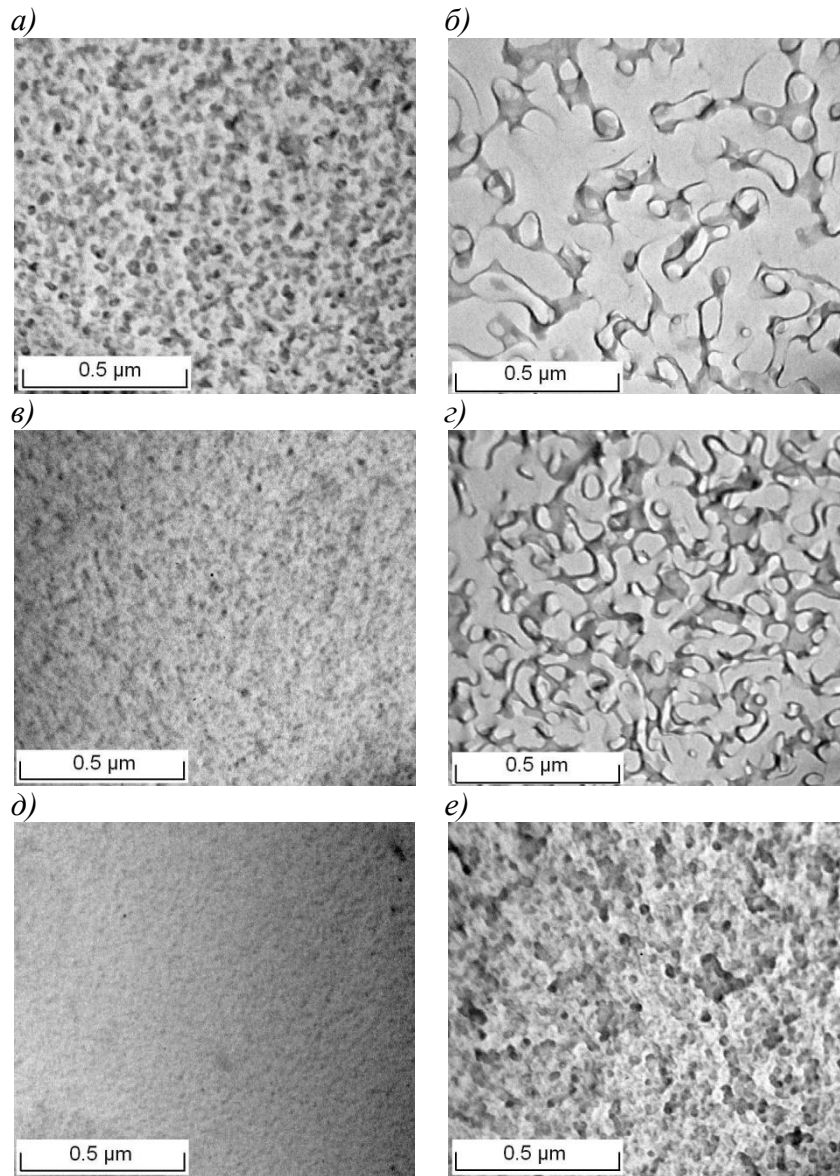


Рисунок 46 – Электронно-микроскопические фотографии стекол серии 2: $K_2O = Na_2O, SiO_2 - 60$ мол. %. Исходные стекла: *a, в, д*. Термообработанные стекла: *б, г, е*. Стекла: №5 – *в* и *г*; №6 – *а* и *б*; №7 – *д* и *е*.

По результатам исследований стекол методом дилатометрии (таблица 28) получено, что диапазоны ΔT , характерные для различных типов ликвационных структур, лежат в тех же пределах, что и для железосодержащей системы, что подтверждает применимость данного критерия оценки наличия фазового разделения по дилатометрическим температурам для четырехкомпонентных систем на базе НБС.

Согласно [7] при наведении дополнительной термообработки при условии постоянства T_g (неизменности составов легкоплавких фаз), изменение $T_{н.д.}$ может говорить об образовании или укреплении каркаса, состоящего из тугоплавкой фазы. Из таблицы 26 видно, что

одинаковыми значениями температуры стеклования обладают стекла №3 и №4, при этом, $T_{н.д.}$ термообработанных стекол больше значений для исходных стекол на несколько десятков градусов. Возможно, это свидетельствует об укреплении высоковязкого кремнеземного каркаса.

Таблица 26. Условия термообработки, температуры стеклования (T_g) и начала деформации ($T_{н.д.}$), их разность (ΔT), количество фаз в исследованных натриевокалиевоборосиликатных стеклах по данным электронной микроскопии

| № стекла | Условия термообработки °С/ч | T_g , °С | $T_{н.д.}$, °С | ΔT , °С | Количество фаз по данным ПЭМ |
|---|-----------------------------|------------|-----------------|-----------------|------------------------------|
| $K_2O + Na_2O = 6$ мол. %, $SiO_2 = 60$ мол. %. | | | | | |
| 1 | Исх. | 440 | 600 | 160 | 2 |
| | 550/24 | 430 | 625 | 195 | 2 |
| 2 | Исх. | 415 | 595 | 180 | 2 |
| | 550/24 | 410 | 615 | 205 | 2 |
| 5 | Исх. | 405 | 580 | 175 | 2 |
| | 550/24 | 395 | 615 | 220 | 2 |
| 3 | Исх. | 395 | 570 | 175 | 2 |
| | 550/24 | 395 | 590 | 195 | 2 |
| 4 | Исх. | 410 | 545 | 135 | 2 |
| | 550/24 | 410 | 580 | 170 | 2 |
| $K_2O = Na_2O$, $SiO_2 = 60$ мол. %. | | | | | |
| 6 | Исх. | 380 | 560 | 180 | 2 |
| | 550/24 | 375 | 545 | 170 | 2 |
| 5 | Исх. | 405 | 580 | 175 | 2 |
| | 550/24 | 395 | 615 | 220 | 2 |
| 7 | Исх. | 460 | 525 | 65 | 1 |
| | 550/24 | 460 | 530 | 70 | 2 |

Также из таблицы 26 можно заметить, что практически для всех исследованных стекол термообработка приводит к увеличению интервала ΔT по сравнению с исходным стеклом, вместе с этим происходит и увеличение диаметра каналов нестойкой фазы.

Нами была очерчена граница области ликвации в четырехкомпонентной системе $Na_2O-K_2O-B_2O_3-SiO_2$ в разрезе 60 мол. % SiO_2 для температуры 550 °С (рисунок 47) с использованием сведений по ликвации в тройных системах [5] и результатов, представленных в таблице 26.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенного исследования получены следующие основные результаты:

- Установлено, что в синтезированных стеклах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ в результате тепловой обработки формируются четыре типа ликвационной структуры: двухфазная с взаимопроникающими фазами (в разрезе 8 мол. % Na_2O), двухфазная капельно-канальная, двухфазная капельно-матричная и однофазная (больше 10 мол. % Na_2O) в зависимости от состава стекла. Обнаружено, что железосодержащие стекла с 10 мол. % Na_2O и более являются однофазными при всех использованных режимах термообработки, что коррелирует с литературными данными для трехкомпонентной натриевоборосиликатной системы.
- Показано, что в зависимости от состава и режима тепловой обработки в железосодержащих натриевоборосиликатных стеклах исследованных составов формируются кристаллические фазы Fe_3O_4 , FeSiO_3 и $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, причем последняя только в стекле с равным содержанием Na_2O и Fe_2O_3 , составляющим 4 мол. % и молярным соотношением $[\text{SiO}_2] / [\text{B}_2\text{O}_3] \approx 3.5$.
- Обнаружено, что в стеклах с постоянным содержанием Na_2O , равным 8 мол. %, при содержании Fe_2O_3 от 4 до 8 мол. %, термообработанных при 700°C в течение 2 ч формируется кристобалит.
- Впервые очерчены границы области ликвации для температуры 550°C в четырехкомпонентной системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ в разрезе 70 мол. % SiO_2 .
- Установлена закономерность повышения T_g в пределах $450\div 560^\circ\text{C}$ при увеличении молярного отношения $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ от 0.18 до 0.95 в стеклах с одинаковым содержанием Fe_2O_3 (2, 4, 6 и 10 мол. %) при всех температурах тепловой обработки.
- Впервые исследована электропроводность железосодержащих НБС стекол изученных составов в области ликвации и выявлено, что основной вклад в электропроводность вносит ионная проводимость. Значения энергии активации электропроводности лежат в пределах $0.92\div 1.30$ эВ.
- Показано, что химическая устойчивость железосодержащих НБС стекол исследованных составов в разрезе 70 мол. % SiO_2 к водному раствору соляной кислоты увеличивается с ростом содержания Fe_2O_3 .
- Установлено, что составы железосодержащих НБС стекол (мол. %) $8\text{Na}_2\text{O}\cdot(21.70\div 18)\text{B}_2\text{O}_3\cdot 70\text{SiO}_2\cdot(0.3\div 4)\text{Fe}_2\text{O}_3$ и $6\text{Na}_2\text{O}\cdot 22\text{B}_2\text{O}_3\cdot 70\text{SiO}_2\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$, термообработанных при 550°C , пригодны для получения пористых стекол с наноразмерными порами (диаметр пор 3 – 14 нм).

- Впервые определены составы пористых стекол, полученных из двухфазных железосодержащих натриевоборосиликатных стекол, содержащих от 0.3 до 4 мол. % Fe_2O_3 , термообработанных при температуре 550 °С в течение 144 ч.
- Доказана применимость критерия фазового разделения в оксидных стеклообразующих системах по характеристическим дилатометрическим температурам для стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, содержащих 60 или 70 мол. % SiO_2 с добавлением четвертого компонента (Fe_2O_3 или K_2O). Границы температурных интервалов $\Delta T = (T_{\text{н.д.}} - T_g)$ существования разного типа структур составляют: для двухфазной – больше 100 °С, для однофазных – меньше 65 °С. Стекла с разностью ΔT в интервале 65÷100 °С могут быть как двухфазными, так и однофазными.
- Очерчены границы области ликвации в четырехкомпонентной системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{K}_2\text{O}$ в разрезе 60 мол. % SiO_2 для температуры 550 °С.

Перечень сокращений

T_g – температура стеклования

$T_{н.д.}$ – температура начала деформации

T_p – температура раствора

$T_{т.о.}$ – температура термообработки

ВАО – высокоактивные отходы

ЖНБС – железосодержащие натриевоборосиликатные стекла

ИПМ – ионы переходных металлов

К.ч. – координационное число

КМ – композиционный материал

КС – кварцoidное стекло

КФ – кремнеземная фаза

МАП – макропористое стекло

МИП – микропористое стекло

НБС стекло – натриевоборосиликатное стекло

НКБС стекло – натриевокалиевоборосиликатное стекло

НФ – нестойкая фаза

ПС – пористое стекло

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

РФА – рентгенофазовый анализ

C_k – концентрация кислоты

Т.о. – термообработка

ТКЛР – термический коэффициент линейного расширения

ЩБС стекло – щелочноборосиликатное стекло

Список цитированной литературы

1. Shun, F. Electrical Properties of Glass in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{FeO}_n-\text{SiO}_2$ System / F. Shun, S. Zhou, F. Chan // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1982. – Vol. 52. – N 1-3. – P. 435-445.
2. Кручинин, Ю. Д. Влияние оксидов железа на структуру и свойства натриевоборосиликатных эмалей / Ю. Д. Кручинин, П. И. Булер, Т. В. Шведчикова // *Стекло и керамика.* – 1990. – № 9. – С. 23 – 24.
3. Cochain, B. Effect of the Iron Content and Redox State on the Structure of Sodium Borosilicate Glass: A Raman, Mossbauer and Boron K-Edge XANES Spectroscopy study / B. Cochain [et al.] // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2012. – Vol. 95. – N 3. – P. 962-971.
4. Amirahmadi, Z. Magnetite Nanoparticles Prepared by the Crystallization of $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ Glasses / Z. Amirahmadi [et al.] // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2011. – Vol. 357. – P. 3195-3199.
5. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение / Под. ред. Б. Г. Варшала – Л.: Наука, 1991. – 276 с.
6. Pshenko, O.A. Ferromagnetic Iron-Containing Porous Glasses / O.A. Pshenko [et al.] // *Glass Phys. Chem.* – 2014. – V. 40. – N 2. – P. 167–172.
7. Стрельцина, М.В. Влияние состава стекла на вязкость и температуру стеклования ликвирующих боросиликатных стекол / М.В. Стрельцина, О. В. Мазурин, А.С. Тотеш // В кн.: Ликвационные явления в стеклах, труды первого всесоюзного симпозиума. – Л.: Наука, 1969. – С. 70-74.
8. Кручинин, Ю. Д. Железоборный координационный эффект в щелочных железоборосиликатных стеклах / Ю. Д. Кручинин, Д. Ю. Кручинин, П. И. Булер // *ДАН СССР.* – 1986. – Т. 287. – № 6. – С. 1422 – 1425.
9. 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.
10. Столяр, С. В. Новые двухфазные железосодержащие натриевоборосиликатные стекла для получения нанопористых материалов с магнитными свойствами / С.В. Столяр [и др.] // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. ИМФ НАН Украины.* – 2011. – Т. 9. – № 2. – С.433-440.
11. Столяр, С.В. Электропроводность стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ / С.В. Столяр [и др.] // *Физ. и хим. стекла. Письма в журнал.* – 2012. – Т. 38. – №6. – С. 829-831.
12. Андреев, Н. С. Явления ликвации в стеклах / Н. С. Андреев [и др.]; отв. Ред. М. М. Шульц. – Л.: Наука, 1974. – 220 с.

13. Антропова, Т. В. Технология пористых стекол и перспективы их применения для биохимического анализа / В кн.: Исследование, технология и использование нанопористых носителей лекарств в медицине. Шевченко В. Я. И др.– СПб.: Химиздат, 2015. – 368 с. – с. 285 – 313.
14. El-Egili, K. Infrared Studies of $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ and $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ Glasses / K. El-Egili // *Physica B*. – 2003. – Vol. 325. – P. 340–348.
15. Du, L.-S. Solid-State NMR Study of Metastable Immiscibility in Alkali Borosilicate Glasses / L.-S. Du, J. F. Stebbins // *J. Non-Cryst. Solids*. – 2003. – Vol. 315. – P. 239–255.
16. Брагина, Л. Л. Синтез стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ для покрытий, защищающих бронзу при выплавке / Л. Л. Брагина, Ю. О. Соболев // *Стекло и керамика*. – 2009. – № 6. – С. 31 – 33.
17. Ponsot, I. M. M. M. Magnetic Glass Ceramics by Sintering of Borosilicate Glass and Inorganic Waste / I. M. M. M. Ponsot [et al.] // *Materials*. – 2014. – Vol. 7. – P. 5565-5580.
18. Mazurin, O. V. Phase Separation in Glass / O. V. Mazurin, E. A. Porai-Koshits. – Amsterdam.: North-Holland Physics Publishers, 1984. – 369 P.
19. Антропова, Т. В. Физико-химические процессы создания пористых стекол и высококремнеземных материалов на основе ликвирующих щелочноборосиликатных систем: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.04 / Антропова Татьяна Викторовна. – СПб., 2005. – 588 с.
20. Алексеева, З.Д. Уточнение купола ликвации в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ / З. Д. Алексеева [и др.] // *Физ.и хим.стекла*. – 1977. – Т. 3. – № 2. –С. 114 – 122.
21. Rockett, T. Metastable Liquid Immiscibility in the System Silica-Sodium Tetraborate / T. Rockett, W.R. Foster, R.G. Ferguson // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1965. – Vol. 48. – N 6. – P. 329—331
22. Вензель, Б.И.. Кинетика роста размеров областей боратной фазы в натриевоборосиликатных стеклах / Б.И. Вензель, С.П. Жданов // *Физ. и хим. стекла*. – 1975. – Т. 1. – № 2. – С. 122 – 127.
23. Мазурин, О.В. О влиянии температуры на направления конод в области ликвации натриевоборосиликатной системы / О.В. Мазурин, Г.П. Роскова, Т.В. Антропова // *Физ. и хим. стекла*. – 1981. – Т. 7. – № 5. – С. 560-569.
24. Антропова, Т.В. Воздействие растворов минеральных кислот на пластины ликвиравших натриевоборосиликатных стекол : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 05.17.11 / Антропова Татьяна Викторовна. – Л., 1986. – 19 с.

25. Полякова, И.Г. Нижняя и верхняя границы области метастабильной несмешиваемости в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ / И. Г. Полякова // Физ. и хим. стекла. – 1997. – Т. 23. – № 1. – С. 68 – 84.
26. Polyakova, I.G. Phase Equilibria in Alkali Borosilicate Systems: Facts and Fictions / I.G. Polyakova // Proceedings of XIX International Congress on Glass (1-6 July 2001, Edinburg, Scotland). – 2001. – Vol. 1. – P. 272-283.
27. Полякова, И. Г. // Температуры стеклования несмешивающихся фаз натриевоборосиликатного стекла с добавками оксида циркония / И. Г. Полякова, Э. В. Морозова // Физ. и хим. стекла. – 1989. – Т. 15. – № 1. – С 122-125.
28. Полякова, И.Г. Особенности метастабильной несмешиваемости в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ по результатам ДТА / И.Г. Полякова // Физ. и хим. стекла. – 1994. – Т. 20. – № 5. – С. 574 – 581.
29. Аппен, А.А. Химия стекла / А.А. Аппен. – Л.: Химия, 1970. – 352 с.
30. Koudelka, L. Study of Sodium-Zinc Borophosphate Glasses / L.Koudelka // Glastech. Ber. Glass. Sci. Technol. – 2004. – Vol. 77C. – P. 255-260.
31. Мазурин, О. В. Тепловое расширение стекла / О. В. Мазурин [и др.] – Л.: Наука, 1969. – 216 с.
32. Мазурин, О.В. Стеклование / О. В. Мазурин. – Л.: Наука, 1986. – 158 с.
33. Соркин, Е. С. Термическое расширение и структура кристаллизующегося стекла / В кн.: Стеклообразное состояние. – М.-Л.: Наука, 1965. – С.356-360.
34. Стожаров, А. И. Измерение расширения стекла как метод исследования его строения / В кн.: Стеклообразное состояние. – М., 1955. – С.120-125.
35. Мазурин, О. В. Одновременное изучение температуры стеклования и вязкости двухфазных стекол как метод исследования их структуры / О. В. Мазурин, М. В. Стрельцина, А. П. Васичкова. // М.: Производственная мастерская ГПНТБ СССР, 1969. – 8.С.
36. Мазурин, О.В. Об аномальном явлении тепловой обработки на структуру ликвидирующего малощелочного натриевосиликатного стекла / О.В. Мазурин, Г.П. Роскова, В.И. Аверьянов // Физ. и хим. стекла. – 1978. – Т. 4. – № 2. – С. 155—163.
37. Gooding E. J. A Study of the Series Glasses Containing Sodium Oxide, Boric Oxide and Silica / E. J. Gooding, W. E. S. Turner // Journal of Society of Glass Technology. – 1934. – Vol. 18. – N 69. – P. 32 – 66.
38. Стрельцина, М. В. Взаимосвязь структуры и некоторых свойств ликвидирующих стекол : автореф. дис. ... канд. хим. наук / Стрельцина Марина Владимировна. – Л., 1970. – 28 с.

39. Мазурин, О. В. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник. Том 3, часть 1. Трехкомпонентные силикатные системы / О. В. Мазурин, М. В. Стрельцина, Т. П. Швайко-Швайковская – Л.: Наука, 1977. – 586 с.
40. Акимов, В. В. Тепловое расширение натриевоборосиликатных стекол / В. В. Акимов // Физ. и хим. стекла. – 1991. – Т. 17. – №4. – С. 640-650.
41. Столяр, С. В. Структурная релаксация в стеклообразующих расплавах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$: дис. ... канд. хим. наук: 05.17.11 / Столяр Сергей Викторович. – Ленинград., 1986. – 163 с.
42. Maji, B. K. Electrical Conductivity and Glass Transition Temperature (T_g) Measurements on Some Selected Glasses used for Nuclear Waste Immobilization / B. K. Maji, H. Jena, R. Asuvathraman // J. Non-Cryst. Solids. 2016 – Vol.434. – P. 102–107.
43. Никулин, В. Х. Зависимость электросопротивления малощелочных боросиликатных стекол от их состава / В. Х. Никулин [и др.] // Физ. и хим. стекла. –1986. –Т. 12. –№1. – С. 37 – 41.
44. Мазурин, О. В. Электрические свойства стекла / О. В. Мазурин. – Л.: ЛТИ, 1962. – 161 с.
45. Дгебуадзе, Т. П. К вопросу об изучении электрических свойств стекол с целью исследования процессов метастабильной ликвации / Т. П. Дгебуадзе // Тезисы докладов к Всесоюзному симпозиуму по электрическим свойствам и строению стекла. (Октябрь 1967 г., Ереван). – 167. – с. 22.
46. Дгебуадзе, Т. П. О возможностях применения электрических методов для изучения ликвационных явлений в стеклах / Т. П. Дгебуадзе, Г. И. Журавлев // Физ. и хим. стекла. – 1977. – Т. 3. – №5. – С. 541 – 542.
47. Конон М. Ю. Влияние относительного объема проводящей фазы на электропроводность ликвидированных стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ / М. Ю. Конон // Материалы XII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». 2015. Москва – С. 349 – 351.
48. Grandjean, A. Electrical Conductivity and ^{11}B NMR Studies of Sodium Borosilicate Glasses / A. Grandjean // J. Non-Cryst. Solids. – 2008. –Vol. 354. – P. 1664–1670.
49. Ehrt, D. Electrical Conductivity and Viscosity of Borosilicate Glasses and Melts / D. Ehrt, R. Keding // Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B. – 2009. – Vol. 50. N 3. – P. 165–171.
50. Catchings, R. M. Influence of Composition and Structure on the Ionic Conductivity of the Glass System $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ / R. M. Catchings // J. Appl. Phys. – 1981. – Vol. 52. – N 2. – P. 1116-1117.

51. Лорьян, С. Г. Электропроводность высококремнеземистых стекол системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ в широком интервале температур / С. Г. Лорьян, Р. С. Сарингюлян, К. А. Костанян // Физ. и хим. стекла. – 1977. – Т. 3. – № 6. – С. 612 – 616.
52. Grandjean, A. Effect of Composition on Ionic Transport in $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ Glasses / A. Grandjean, M. Malki, C. Simonnet // J. Non-Cryst. Solids. – 2006. – Vol. 352. – P. 2731–2736.
53. Kaps, Ch. On the Na^+ Self-Diffusion and Electrical Conductivity of $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Glasses Derived from the $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ Glass / Ch. Kaps, F. Schirrmeister, P. Stefanski // J. Non-Cryst. Solids. – 1986 – Vol. 87. – P. 159 – 170.
54. Jena, H. Comparison of Electrical Conductivity and Thermal Properties of Borosilicate Glass with and without Simulated Radioactive Waste / H. Jena [et al.] // J Therm. Anal. Calorim. – 2015. – Vol. 115. – P. 367–374.
55. Мазурин, О. В. Электрические свойства натриевосиликатных стекол в области фазового разделения / О. В. Мазурин, Г. П. Роскова, Е. Б. Чистякова // В кн.: Стеклообразное состояние. – 1974. – с. 124-125.
56. Дгебуадзе, Т. П. Применение метода диэлектрических потерь для исследования химических неоднородностей в натриево-боросиликатных стеклах / Т. П. Дгебуадзе, О. В. Мазурин // Неорганические материалы. – 1967. – Т. 3. – № 7. – С. 1236 – 1241.
57. Жабрев, В. А. Взаимосвязь процессов диффузии и электропроводности в натриевосиликатных стеклах / В. А. Жабрев, В. В. Моисеев, В. Н. Сигаев // Физ. и хим. стекла. – 1975. – Т. 1. – №5. – С. 475 – 479.
58. Кузнецов, А. Я. Влияние борного ангидрида на электропроводность стекол / А. Я. Кузнецов // ЖФХ. – 1961. – Т. 35. – № 7. – С. 1478 – 1480.
59. Цехомская, Т. С. Влияние тепловой обработки на структуру и химическую стойкость ликвирующего электровакуумного стекла С 38-1 / Т. С. Цехомская, И. Н. Кузнецова, К. Г. Гилева // Неорганические материалы. – 1974. – Т. 10. – № 11. – С. 2068 – 2073.
60. Мазурин, О. В. Изучение электрических свойств как средство выявления особенностей строения стекол / О. В. Мазурин // М.: Производственная мастерская ГПНТБ СССР, 1969. – 10 с.
61. Salman, S.M. The Crystallization Process and Chemical Durability of Glass-Ceramics Based on the $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3(\text{Fe}_2\text{O}_3)\text{-SiO}_2(\text{GeO}_2)$ System / S.M. Salman, S.N. Salama, E. A. Mahdy // Ceramics International. – 2013. – Vol. 39. – P. 7185–7192.
62. Антропова, Т. В. Физико-химия и технология наноструктурированных функциональных материалов на основе ликвирующих стеклообразных щелочносиликатных систем / Т. В. Антропова // Материалы Второго Всероссийского совещания ученых, инженеров и производителей в области нанотехнологий. – М., 2008. С. 44 – 45.

63. Антропова, Т. В. Наноструктурированные пористые стекла / Т. В. Антропова // *Материалы первого международного форума по нанотехнологиям «Rusnanotech 08»* (3 – 5 декабря 2008 г., Москва). – 2008. – Т. 1. – С. 639 – 641.
64. Enke, D. Porous Glasses in the 21st Century – a Short Review / D. Enke, F. Janowski, W. Shwieger, // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2003. – Vol. 60. – N 1. – P. 19–30.
65. Makishima, A. The Leaching of Phase-Separated Sodium Borosilicate Glass / A. Makishima, J. D. Mackenzie, J. J. Hammel // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1979. – Vol. 31. – P. 377 – 383.
66. Роскова, Г.П. Влияние объемов и радиусов каналов щелочборатной фазы ликвидировавших натриевоборосиликатных стекол на скорость их взаимодействия с кислотой / Г. П. Роскова // *Физ. и хим. стекла.* – 1985. – Т. 11. – № 5. – С. 578-586
67. Антропова, Т. В. Физико-химические процессы создания пористых стекол и высококремнеземных материалов на основе ликвидирующих щелочноборосиликатных систем : автореферат дис. ... докт. хим. наук : 02.00.04 / Антропова Татьяна Викторовна. – СПб., 2005. – 45 с.
68. Роскова, Г. П. Воздействие растворов кислот на пластины из двухфазных натриевоборосиликатных стекол / Г. П. Роскова [и др.] // *Физ. и хим. стекла.* – 1984. – Т. 10. – № 3. – С. 354 – 364.
69. Вензель, Б. И. Пористые стекла: процесс образования, структура и некоторые свойства / Б. И. Вензель, Г. П. Роскова, Т. С. Цехомская / В кн.: *Физикохимия силикатов и оксидов.* – СПб.: Наука, 1998. – С. 199 – 216.
70. Антропова, Т. В. О механизме взаимодействия стекол, идентичных по составу химически нестойкой фазе ликвидировавших натриевоборосиликатных стекол, с растворами азотной кислоты / Т. В. Антропова // *Физ. и хим. стекла.* – 1990. – Т. 16. – № 5. – С. 809 – 817.
71. Антропова, Т. В. Исследование теплофизических характеристик стекол на основе системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ / Т. В. Антропова [и др.] // *Оптический журнал.* – 2002. – Т. 69. – № 3. – С. 88 – 90.
72. Столяр, С. В. Вязкость и усадка пористых и кварцoidных стекол, получаемых на основе системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ / С. В. Столяр [и др.] // *ЖПХ.* – 2008. – Т. 81. – № 6. – С. 935 – 938.
73. Antropova, T. V. Sintering of Optical Porous Glasses / T. V. Antropova, I. A. Drozdova // *Optica Applicata.* – 2003. – Vol. 23. – N. 1. – P. 13 – 22.
74. Антропова, Т. В. Новые материалы на основе пористых стекол / Т. В. Антропова, И. Н. Анфимова / В кн.: *Физико-химические исследования по технологии стекла и ситаллов.* – М.: Гос НИИ стекла, 1984. - С. 85 – 89.

75. Darby Dyar, M. A Review of Mossbauer Data on Inorganic Glasses: the Effects of Composition on Iron Valency and Coordination / M. Darby Dyar // *Am. Mineral.* – 1985. – Vol. 70. – P. 304 – 316.
76. Worsch, C. Magnetization Effect of Multicore Magnetic Nanoparticles Crystallized from a Silicate Glass / Worsch C. [et al.] // *J. Mater. Sci.* – 2012. – Vol. 47. – P. 5886-5890.
77. Musić, S. Influence of Iron Ions on the Structural Properties of Zn-borosilicate Glasses / S. Musić, S. Popović, M. Gotić // *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.* 1989. – Vol. 130. – N 2 – P. 299-310.
78. Carl, R. UV–visible–near Infrared Spectroscopy of Alkali Lime Aluminosilicate Glasses doped with Iron / R. Carl, S. Gerlach, Ch. Russel // *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B.* – 2011. – Vol. 52. – N 2. – P. 53 – 58.
79. Harizanova, R. Crystallization and Microstructure of Glasses in the System $\text{Na}_2\text{O}/\text{MnO}/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ / R. Harizanova, G. Völksch, Ch. Rüssel // *Mater. Res. Bull.* – 2011. – Vol. 46. – P. 81–86.
80. Bingham, P.A. Selective Behavior of Dilute Fe^{3+} Ions in Silicate Glasses: an Fe K-edge EXAFS and XANES study / P.A. Bingham [et al.] // *J Non-Cryst. Solids.* – 2014. – Vol. 387. – P. 47–56.
81. Кузнецов, А. И. Зарядовое и координационное состояния ионов железа и олова в боросиликатных стеклах / А. И. Кузнецов, М. Э. Муромцева, Ф. К. Егоров // *Физ. и хим. стекла.* – 1988. – Т. 14. – №5. – С.777-778.
82. Dantas, N. O. Effect of Fe_2O_3 Concentration on the Structure of the $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ Glass System / N. O. Dantas [et al.] // *Spectrochim. Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* – 2011. – Vol. 81. – P.140 – 143.
83. Екимов, С. П. Термические превращения в стронцийсодержащем боросиликатном стекле по данным ЯГР спектроскопии железа / С. П. Екимов, А. Г. Тутов, И. С. Фаддеев // *Физ. и хим. стекла.* – 1990. – Т. 16. – № 6. – С. 901-904.
84. Чоловский, М. Ф. Структурная роль ионов железа в железосодержащих стеклах / М. Ф. Чоловский, М. Д. Щеглова, Н. П. Тютюников // *Химическая технология.* – 1978. – №3. – С. 14-15.
85. Азаров, К. П. Строение и свойства железосодержащих стекол / К. П. Азаров [и др.] / В кн.: *Стеклообразное состояние.* – М. –Л., 1960. – С. 365-368.
86. Ma, L. Structural study of $\text{Na}_2\text{O--FeO--Fe}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5$ glasses by Raman and Mössbauer spectroscopy / L. Ma, R. K. Brow, A. Choudhury // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2014. Vol. 402. – P. 64–73.

87. Евстропьев, С. К. Состояние ионов железа в силикатных стеклах при ионном обмене $\text{Na}_{\text{ст}}^+ \leftrightarrow \text{K}_{\text{распл}}^+$ по данным ЭПР спектроскопии / С. К. Евстропьев // Физ. и хим. стекла. – 1990. – Т. 16. – № 6. – С. 895-900.
88. Burkhard, D. J. M. Iron-Bearing Silicate Glasses at Ambient Conditions / D. J. M. Burkhard // J. Non-Cryst. Solids. – 2000. – N. 275. – P. 175 – 188.
89. Sipowska, J.T. Entropy and Structure of Oxidized and Reduced Iron-Bearing Silicate Glasses / J.T. Sipowska [et al.] // Geochim. Cosmochim. Acta. – 2009. – Vol. 73. – P. 3905–3913.
90. Ferreira da Silva, M. G. Infrared and Mossbauer Studies of Iron in Aluminosilicate Glasses / M. G. Ferreira da Silva, B. F. O. Costa // J. Non-Cryst. Solids. – 2001. – Vol. 293 – 295. – P. 534 – 538.
91. Fenstermacher, J. E. Optical Absorption due to Tetrahedral and Octahedral Ferric Iron in Silicate Glasses / J. E. Fenstermacher // J. of Non-Cryst. Solids. – 1980. – Vol. 38 – 39. – P. 239 – 244.
92. Mandal, A. K. Higher Fe^{2+} /total Fe ratio in Iron Doped Phosphate Glass melted by Microwave Heating / A. K. Mandal // Mater. Res. Bull. – 2015. – Vol. 63. – P. 141–146.
93. Magnien, V. Kinetics and Mechanisms of Iron Redox Reactions in Silicate Melts: The effects of temperature and alkali cations / V. Magnien [et al.] // Geochim. Cosmochimic Acta. – 2008. – Vol. 72. – P. 2157–2168.
94. Farges, F. The Effect of Redox State on the Local Structural Environment of Iron in Silicate Glasses: a combined XAFS Spectroscopy, Molecular Dynamics, and Bond Valence Study / F. Farges [et al.] // J. Non-Cryst. Solids. – 2004. – Vol. 344. – P.176–188.
95. Юнусов, М. Ю. Свойства и структура многокомпонентных стекол, содержащих железо / М. Ю. Юнусов [и др.] // Физ. и хим. стекла. – 1990. – Т. 16. – №6. – С. 867-872.
96. Kukkadapu, R. K. Mössbauer and Optical Spectroscopic Study of Temperature and Redox Effects on Iron Local Environments in a Fe-doped (0.5 mol% Fe_2O_3) $18\text{Na}_2\text{O}$ – 72SiO_2 Glass / R. K. Kukkadapu // J. Non-Cryst. Solids. – 2003. – Vol. 317 – P. 301–318.
97. Архипов, А. К. Влияние степени окисления железа на выделение магнетита и гематита в калиевоалюмооборатных стеклах / А. К. Архипов [и др.] // Физ. и хим. стекла. – 1988. – Т. 14. – № 1. – С. 47-50.
98. Корнилова, Э. Е. Агрегация ионов железа в боратных стеклах / Э. Е. Корнилова, Г. Т. Петровский, С. А. Степанов // Физ. и хим. стекла. – 1981. – Т. 7. – № 6. – С. 686-690.
99. Кешишян, Т. Н. Синтез ликвирующих железосодержащих полупроводниковых стекол / Т. Н. Кешишян, Н. Н. Малаховская, Б. Г. Варшал // Труды ГИС. – 1976. – № 1. – С. 28-31.

100. Минько, Н. И. Механизм возникновения ликвации в стеклах с разновалентным железом / Н. И. Минько, В. А. Минаков, В. Н. Павлова. / В кн.: Физическая химия границ раздела контактирующих фаз. – Киев.: Наукова Думка, 1976. – С. 179-181.
101. Минько, Н. И. Явления фазового разделения в стеклах с разновалентным железом / Н. И. Минько, В. Н. Павлова. / В кн. Химия и физико-химия строительных материалов. – М., 1980. – С.36-43.
102. Кручинин, Ю. Д. Структурные превращения при нагревании высокожелезистых стекол / Ю. Д. Кручинин, Д. Ф. Хадыева, А. В. Лундина // Физ. и хим. стекла. – 1978. – Т. 4. – № 2. – С. 170-174.
103. Кручинин, Ю. Д. Последовательность фазовых изменений в пироксеновых стеклах, содержащих железо / Ю. Д. Кручинин, В. А. Карякин, Е. А. Кулешов // Физ. и хим. стекла. – 1978. – Т. 4. – № 2. – С. 164-169.
104. Кузьменков, М. И. Влияние ликвации на свойства стекол / М. И. Кузьменков, М. Б. Ржевский / В кн.: Стеклообразные системы и новые стекла на их основе. – М., 1971. – С. 263-266.
105. Павлушкин, Н. М. Высокожелезистые стекла на основе шлаков тепловых электростанций / Н. М. Павлушкин, П. Д. Саркисов, В. С. Левина / В кн.: Стеклообразные системы и новые стекла на их основе. – М., 1971. – С. 235-239.
106. Павлушкин, Н. М. Изменение фазового состава высокожелезистых стекол при кристаллизации / Н. М. Павлушкин, Т. Д. Нурбеков, Л. С. Егорова // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1968. – Т. 4. – № 8. – С. 1390-1391.
107. Кручинин, Ю. Д. Некоторые особенности кристаллизации железосодержащего шлакового стекла пироксенового состава / Ю. Д. Кручинин, Л. П. Кручинина, Л. А. Васильева // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1974. – Т. 10. – №9. – С. 1726 – 1729.
108. Сулейменов, С. Т. Микроликвация в стекле, содержащем некоторые инициаторы кристаллизации / Сулейменов, С. Т. [и др.] / В кн.: Ликвационные явления в стеклах. Труды Первого всесоюзного симпозиума. Л.: Наука, 1969. – С. 125 – 128.
109. Karamanov, A. Influence of Fe^{3+}/Fe^{2+} Ratio on the Crystallization of Iron-Rich Glasses Made with Industrial Waste / A. Karamanov [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. – 2000. Vol. 83. – N 12. – P. 3153–3157.
110. Abdel-Hameed, S. A. M. Effect of Different Additions on the Crystallization Behavior and Magnetic Properties of Magnetic Glass–Ceramic in the System Fe_2O_3 –ZnO–CaO–SiO₂ / S. A. M. Abdel-Hameed, A. M. El Kady. // Journal of Advanced Research. – 2012. – Vol. 3. – P. 167–175.

111. Павлова, Л. С. Физико-химические свойства стекол в системе $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ в зависимости от состава и условий варки / Л. С. Павлова, Д. Ф. Ушаков / В кн.: Стеклообразные системы и новые стекла на их основе. М., 1971. – С. 80-84.
112. Павлушкин, Н. М. Синтез железосодержащих стекол шлакового состава / Н. М. Павлушкин, Т. Д. Нурбеков / В кн.: Стеклообразные системы и новые стекла на их основе. – М., 1971. – С. 222-227.
113. Горбачев, В. В. Влияние химического состава на кристаллизацию железоалюмосиликатных стекол / В. В. Горбачев, А. Б. Клюкин, Т. А. Филатова // Физ. и хим. стекла. – 1980. – Т. 6. – № 6. – С. 663-668.
114. Donald, I.W. The influence of Fe_2O_3 and B_2O_3 Additions on the Thermal Properties, Crystallization Kinetics and Durability of a Sodium Aluminum Phosphate Glass / I.W. Donald // J. Non-Cryst. Solids. – 2006. – Vol.352. – P. 2993–3001.
115. Yang, X. Y. A Transmission Electron Microscopy Study of Phase Separation and Crystal Nucleation in Glasses containing Fe_2O_3 or P_2O_5 and Fe_2O_3 / X. Y. Yang, M. Cable // J. Mater. Sci. Lett. – 1998. – Vol. 17. – P. 429-431.
116. Левина, В. С. Кристаллизация железосодержащих стеклокристаллических материалов в зависимости от соотношения 2-х и 3-х валентного железа. / В. С. Левина [и др.] // Стекло и керамика. – 1973. – №10. – С. 9-10.
117. Павлушкин, Н. М. Механизм кристаллизации железосодержащих стекол с различными соотношениями $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ / Н. М. Павлушкин [и др.] // Известия АН СССР. Серия «Неорганические материалы». – 1973. – Т. 9. – № 12. – С. 2198-2201.
118. Павлушкин, Н. М. Исследование некоторых физико-химических свойств железосодержащих стекол / Н. М. Павлушкин, П. Д. Саркисов, В. С. Левина / В кн.: Использование в стекольном производстве недефицитных материалов. – М.: ВНИИЭСМ, 1971. – С. 72-81.
119. Клюкин, А. Б. Влияние термообработки на валентно-координационное состояние ионов железа в алюмосиликатных стеклах / А. Б. Клюкин [и др.] // Физ. и хим. стекла. – 1981. – Т. 7. – №4. – С. 402-407.
120. Dumm, J. Q. Dissolution of Iron in Silicate Melts / J. Q. Dumm, P. W. Brown // J. Am. Ceram. Soc. – 1999. – Vol. 82. – N 4. – P. 987–93.
121. Kishore, N. Infrared Spectra of Sodium and Barium Borate Glasses Doped with Iron / N. Kishore [et al.] // Phys. Chem. Glasses. – 1982. – Vol. 23. – N 6. – P. 202 – 204.
122. Белозерский, Г. Н. Влияние термообработки на степень агрегации ионов железа в калиевоалюмооборатном стекле / Г. Н. Белозерский [и др.] // Физ. и хим. стекла. – 1984. – Т. 10. – № 3. – С. 289-295.

123. Woltz, S. Magnetite Nanoparticles Prepared by the Glass Crystallization Method and their Physical Properties / S. Woltz [et al.] // *J. Magn. Mater.* – 2006. – Vol. 298. – P. 7-13.
124. Корнилова, Э. Е. Необычные свойства кластеров ионов железа во многоборных стеклах / Э. Е. Корнилова, Г. Т. Петровский, С. А. Степанов // *Доклады АН СССР.* – 1980. – Т. 251. – № 2. – С. 409-413.
125. Lee, Y.-K. Controlled Nucleation and Crystallization in $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ Glass / Y.-K. Lee, S.-Y. Choi // *J. Mater. Sci.* – 1997. – Vol. 32. – P. 431-436.
126. Гулюян Ю. А. Условия превращения и равновесия оксидов железа при варке стекол / Ю. А. Гулюян // *Стекло и керамика.* – 2004. – №1. – С. 3-5.
127. Kishore, S. N. Study of Structural, Optical and Transport Properties of Semiconducting $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ Glasses / S. N. Kishore, A. Agarwal // *Indian J. Pure Appl. Phys.* – 2010. – Vol. 48. – P. 205 – 211.
128. Wang, F. Thermal Properties and FTIR Spectra of $\text{K}_2\text{O/Na}_2\text{O}$ Iron Borophosphate Glasses / F. Wang [et al.] // *J. Mol. Struct.* – 2014. – Vol. 1060. – P. 176–181.
129. Moustafa, Y. M. Characterization of Iron Oxichloride Potassium Phosphate Glasses / Y. M. Moustafa // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1999 – Vol. 32. – P. 2278–2286.
130. Parsons, A.J. Glass Forming Region and Physical Properties in the System $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3$ / A.J. Parsons, C.D. Rudd // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2008. – Vol. 354. – P. 4661–4667.
131. Xiaoyan, Y. Properties and Structure of Sodium-Iron Phosphate Glasses / Y. Xiaoyan, [et al.] // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1997. – Vol. 215. – P. 21-31.
132. Karabulut, M. Mechanical and Structural Properties of Phosphate Glasses / M. Karabulut [et al.] // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2001. – Vol. 288. – P. 8 – 17.
133. Ma, L. Thermal Stability of $\text{Na}_2\text{O-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ Glasses / L. Ma // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2015. – Vol. 409. – P. 131–138.
134. Parsons, A.J. Viscosity Profiles of Phosphate Glasses through combined quasi-static and bob-in-cup methods / A.J. Parsons // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2015. – Vol. 408. – P. 76–86.
135. Рогожин, Ю. В. Исследование стеклообразования в системе $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{FeO})\text{-Na}_2\text{O}$ и создание на ее основе многокомпонентных светозащитных нейтральных медицинских стекол / Ю. В. Рогожин, В. М. Чехарин / В кн.: *Стеклообразные системы и новые стекла на их основе.* – М., 1971. – С.137-141.
136. Минько, Н. И. Стеклообразование и свойства стекол в системах $\text{Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O-FeO-SiO}_2$ / Н. И. Минько, Н. Ф. Жерновая // *Физ. и хим. стекла.* - 1985. – Т.11. – № 4. – С. 415 – 420.

137. Belova, E.V. Structure and Glass Transition Temperature of Sodium-Silicate Glasses doped with Iron / E.V. Belova, Ya.A. Kolyagin, I.A. Uspenskaya // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2015. – Vol. 423–424. – P. 50–57.
138. Holland, D. The Structure of Sodium Iron Silicate Glass - a multi-technique approach / D. Holland // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1999. – Vol. 253. – P. 192-202.
139. Татаринцева, О.С. Влияние оксидов железа на вязкость и смачивающую способность силикатных расплавов / О.С. Татаринцева [и др.] // *Ползуновский вестник.* – 2007. – №3. – С. 144 – 149.
140. Dingwell, D. B. Viscosities of Melts in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ System and Factors controlling Relative Viscosities of Fully Polymerized Silicate Melts / D. B. Dingwell, D. Virgo // *Geochimic. Cosmochim. Acta.* – 1988. – Vol. 52. – N 2. – P. 395 – 403.
141. Gu, Sh. Influences of Fe_2O_3 on the Structure and Properties of $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ Low-melting Glasses / Sh. Gu // *Ceram. Int.* – 2014. – Vol. 40. – P. 7643–7645.
142. Levitskii, I. A. The Effect of Iron Oxides on the Properties and Structure of Glazed Glasses / I. A. Levitskii // *Glass Ceram.* – 2003. – Vol.60. – N 3–4. – P. 111 – 114.
143. Соколов, И. А. Стеклообразные твердые электролиты. Структура и природа проводимости / И. А. Соколов. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2010. – 392 с.
144. Кузнецов, А. Я. Полупроводниковые стекла на основе окислов железа / А. Я. Кузнецов, В. А. Цехомский // Тезисы докладов к Всесоюзному симпозиуму по электрическим свойствам и строению стекла. – Ереван, 1967. – С. 40.
145. Русецкая, Э. П. Электрические свойства бесщелочных железосодержащих стекол / Э. П. Русецкая, Н. Н. Ермоленко // Тезисы докладов к Всесоюзному симпозиуму по электрическим свойствам и строению стекла. – Ереван, 1967. – С. 52.
146. Карапетян, Г. О. Изучение полупроводниковых железосодержащих стекол методом электронного парамагнитного резонанса / Г. О. Карапетян, В. А. Цехомский, Д. М. Юдин / В кн.: Электрические свойства и строение стекла. Материалы к IV Всесоюзному совещанию по стеклообразному состоянию. – М. – Л. Химия, 1964. – С.109-111.
147. Евстропьев, К. К. О влиянии щелочного окисла на электронную проводимость железосодержащих стекол / К. К. Евстропьев, В. А. Цехомский // *ФТТ.* – 1962. – Т. 4. – № 12. – С. 3390 – 3395.
148. Писаревский, А. М. Электрохимия электропроводящих оксидных стекол. Составы стекол и параметры электропроводности / А. М. Писаревский, А. В. Андреев // *Физ. и хим. стекла.* – 1986. – Т. 12. – №2. – С. 129 – 142.

149. Кузнецов, А. Я. Полупроводниковые силикатные стекла / А. Я. Кузнецов, В. А. Цехомский / В кн.: Электрические свойства и строение стекла. Материалы к IV Всесоюзному совещанию по стеклообразному состоянию. – М. – Л. Химия, 1964. – С.105-108.
150. Mott, F. Conduction in Glasses Containing Transition Metal Ions / F. Mott // J. Non-Cryst. Solids. – 1968. – Vol.1. – N. 1. – P. 1-17.
151. El-Desoky, M. M. Magnetic and Electrical Properties of Lithium Borosilicate Glasses Containing Nickel and Iron Oxides / M. M. El-Desoky, S. M. Salem, I. Kashif // J. Mater. Sci. – Mater. Electron. – 1999. – Vol. 10. – P. 279-283.
152. Moguš-Milanković, A. Electrical Conductivity and Relaxation in $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ Glasses / A. Moguš-Milanković [et al.] // J. Non-Cryst. Solids. – 2004. – Vol. 345-346. – P. 494–499.
153. Moustafa, Y.M. Structure and Electric Conduction of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ Glasses / Y.M. Moustafa [et al.] // Physica B. – 2004. – Vol. 353. – P. 82–91.
154. Kundu, V. Structural and Physical Properties of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ Glasses / V. Kundu [et al.] // Advances in Condensed Matter Physics. – 2008. – Vol. 2008. – P. 1 – 7.
155. Волков, С. Е. Об электронной проводимости многощелочных железоалюмосиликатных стекол / С. Е. Волков // Тезисы докладов к III Всесоюзному симпозиуму по электрическим свойствам и строению стекла. – Ереван, 1972. – С. 52-54.
156. Harizanova, R. Electric Conductivity of Glasses in the System $\text{Na}_2\text{O/CaO/SiO}_2\text{/Fe}_2\text{O}_3$ / R. Harizanova, R. Keding, Ch. Rüssel // J. Non-Cryst. Solids. – 2008. – Vol. 354. – P. 65–71.
157. Кутателадзе, К. С. Об особенностях зависимости $\lg \rho - 1/T$ железосодержащих алюмосиликатных стекол / К. С. Кутателадзе, Р. Д. Верулашвили, Г. М. Какабадзе // Тезисы докладов к III Всесоюзному симпозиуму по электрическим свойствам и строению стекла. – Ереван., 1972. – с. 80-82.
158. Харьюзов, В. А. Полупроводниковые ситаллы, их электрические свойства и строение / В. А. Харьюзов [и др.] // Тезисы докладов к Всесоюзному симпозиуму по электрическим свойствам и строению стекла. – Ереван., 1967. – С. 60.
159. Malkia, M. Electrical Conductivity of Iron-bearing Silicate Glasses and Melts. Implications for the Mechanisms of Iron Redox Reactions / M. Malkia [et al.] // Geochim. Cosmochim. Acta. – 2015. – Vol. 165. – P. 137–147.
160. Пронкин, А. А. Природа проводимости натриевосиликатных стекол, содержащих окислы марганца и железа / А. А. Пронкин, В. Е. Коган, Р. Д. Верулашвили // ЖПХ. – 1977. – Т. 50. – №1. – С.53-55.

161. Белюстин, А. А. Электропроводность литиевожелезосиликатных стекол / А. А. Белюстин, С. Е. Волков // *Электрохимия*. – 1967. – Т. 3. – № 7. – С. 884-887.
162. Багдасарова, Г. С. Электропроводность и электродные свойства литиевожелезосиликатных стекол / Г. С. Багдасарова [и др.] // Тезисы докладов к Всесоюзному симпозиуму по электрическим свойствам и строению стекла. – Ереван., 1967. – С. 4 – 5.
163. Гречаник, Л. А. Электропроводность натрово-свинцово-силикатных стекол, содержащих окись железа / Л. А. Гречаник, Е. А. Файнберг, И. Н. Зерцалова // *ФТТ*. – 1962. – Т. 4. – № 2. – С. 454 – 457.
164. Пронкин, А. А. О природе проводимости твердых электролитов, находящихся в стеклообразном состоянии / А. А. Пронкин / В кн.: *Физико-химические свойства расплавленных и твердых электролитов*. – Киев.: Наукова думка, 1979. – С. 45 – 55.
165. Смирнова, Т. В. Электропроводность стекол системы $Zn(PO_3)_2-CdCl_2-KCl$ / Т. В. Смирнова, В. Ф. Рубан, А. А. Пронкин // *Физ. и хим. стекла*. – 1985. – Т. 11. – № 4. – С. 451 – 456.
166. Tubandt, C. *Handbuch der Exper. – Physik*. Leipzig. – 1932. – Teil 1. – Bd. 12. – S. 383.
167. Wagner, C. // *Z. Electrochem. Berichte Bunsenges. Phys. Chem.* – 1956. – Vol. 60. – P. 4.
168. Arslan, G. Effect of Transition Metal Oxide Additions on the Chemical Durability of $SrO-MgO-ZrO_2-SiO_2$ Glasses / G. Arslan [et al.] // *Glass Tech.: Eur. J. Glass Sci. Technol. A*. – 2009. Vol. 50. – N 1. – P. 17-24(8).
169. Ibrahim, S. Effect of Increasing Fe_2O_3 Content on the Chemical Durability and Infrared Spectra of $(25-x)Na_2O-xFe_2O_3-25PbO-50SiO_2$ Glasses / S. Ibrahim, M. M. Morsi // *Mater. Chem. Phys.* – 2013. – Vol.138. – P. 628-632.
170. Hyun, S.-H. Effects of Additives on the Phase Separation and the Chemical durability of Sodium Borosilicate Glasses / S.-H. Hyun, K.-S. Cheon, W.-S. Song // *J. Korean Ceram. Soc.* – 1988. – Vol. 25. – N. 2. – P. 173 – 183.
171. Salman, S.M. The Crystallization Process and Chemical durability of Glass-ceramics based on the $Li_2O-B_2O_3(Fe_2O_3)-SiO_2(GeO_2)$ System / S.M. Salman [et al.] // *Ceram. Int.* – 2013. – Vol. 39. – P. 7185–7192.
172. Стефановский, С. В. Характеристики стекломатериалов для иммобилизации радиоактивных отходов с высоким содержанием оксида железа / С. В. Стефановский, Б. С. Никонов, Дж. К. Марра // *Физ. и хим. стекла*. – 2008. – Т. 34. – № 3. – С. 383 – 393.

173. Косенко, В. Г. Поверхностное натяжение натриево-боросиликатных расплавов с добавками оксидов железа / В. Г. Косенко [и др.] // Расплавы. – 1987. – Т. 1. – № 1. – С. 109-111.
174. Jeoung, J.-S. Effect of Oxidation State of Iron on Phase Separation in Sodium Silicate Glass / J.-S. Jeoung [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. – 2001. – Vol. 84. – N 8. – P. 1859-1864.
175. Magini, M. On the Coordination of Iron Ions in Sodium Borosilicate Glasses. I. A wide angle X-ray Diffraction Investigation / M. Magini [et al.] // J. Non-Cryst. Solids. – 1984. – Vol. 65. – N 1. – P. 145-159.
176. Agostinelli, E. XPS Studies of Iron Sodium Borosilicate Glasses / E. Agostinelli, D. Fiorani, E. Paparazzo // J. Non-Cryst. Solids. – 1987. – Vol. 95 – 96, part 1. – P. 373 – 379.
177. Cochain, B. Determination of Iron Redox Ratio in Borosilicate Glasses and Melts from Raman Spectra / B. Cochain [et al.] // Proceedings ATALANTE 2008 (May 19-22, 2008, Montpellier, France). – 2008. – Vol. 4. – P. 11 – 17.
178. Cochain, B. Dynamics of Iron-bearing Borosilicate Melts: Effects of Melt Structure and Composition on Viscosity, Electrical Conductivity and Kinetics of Redox Reactions / B. Cochain [et al.] // J. Non-Cryst. Solids. – 2013. – Vol. 373–374. – P. 18–27.
179. Cochain, B. The Dependence of the BO_3/BO_4 Ratio on Iron Redox in Iron Rich Sodium Borosilicate Glasses / B. Cochain [et al.] // Canadian light source. Activity report. – 2008 – P. 46 – 47.
180. Harizanova, R. Microstructures formed during Devitrification of $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ Glasses / R. Harizanova, G. Volksch, Ch. Rüssel // J. Mater. Sci. – 2010. – Vol. 45. – N 5. – P. 1350-1353.
181. Ponsot, I. M. M. Magnetic Glass Ceramics by Sintering of Borosilicate Glass and Inorganic Waste / I. M. M. Ponsot [et al.] // Materials. – 2014. – Vol. 7. – P. 5565-5580.
182. Dantas, N. Magnetic and optical investigation of $40\text{SiO}_2\text{--}30\text{Na}_2\text{O--}1\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}(29\text{--}x)\text{B}_2\text{O}_3\text{--}x\text{Fe}_2\text{O}_3$ Glass Matrix / N. Dantas [et al.] // Solid State Sciences. – 2012. – V. 14 – P. 1169-1174.
183. Cizman, A. Structural, Dielectric, Thermal and Electron Magnetic Resonance Studies of Magnetic Porous Glasses filled with Ferroelectrics / A. Cizman [et al.] // Composites: Part B. – 2014. – Vol. 64. – P. 16–23.
184. Cizman, A. Magnetic Properties of Novel Magnetic Porous Glass-based Multiferroic Nanocomposites / A. Cizman [et al.] // J. Alloys Compd. – 2015. – Vol. 649. – P. 447 – 452.
185. Серков, М. М. Кислотное извлечение железа и меди из двухфазных стекол $\text{Na}_2\text{O--B}_2\text{O}_3\text{--}(\text{GeO}_2)\text{--SiO}_2$. / Серков М. М. [и др.] // Физ. и хим. стекла. – 1988. – Т. 14. – № 1. – С.153-155.

186. Аткарская, А. Б. Технологические основы улучшения оптических характеристик силикатных стекол : автореф. дис. ... докт. техн. наук : 05.17.11 / Аткарская Алла Борисовна. – Белгород, 2009. – С. 44
187. Dunn, A. G. Near Infrared Optical Absorption of Iron (II) in some Sodium Borosilicate Glasses / A. G. Dunn [et al.] // *Phys. Chem. Glasses.* – 1978. – Vol. 19. – N 1. – P. 1 – 4.
188. Henderson, G.S. Boron K-edge XANES Studies of: 1) Borosilicate Glasses Proposed as Nuclear Waste Encapsulation Materials, 2) The dependence of the BO_3/BO_4 ratio on iron redox in iron rich sodium borosilicate glasses / G.S. Henderson [et al.] // *Canadian Light Source. Activity Report.* – 2007. – P. 80-81.
189. Лошагин А. В. ЯМР натриевоборосиликатных стекол, содержащих оксид железа / А. В. Лошагин // *Физ. и хим. стекла.* – 1997. – Т. 23. – № 4. – С. 428-435.
190. Dormann, J.L. Mössbauer Study of Iron Sodium Borosilicate Glasses / J.L. Dormann, C. Djega-Mariadassou, D. Fiorani // *Hyperfine Interact.* – 1986. – Vol. 27. – P. 357-360.
191. Schütz, A. A multi-method Characterization of Borosilicate Glasses Doped with 1 up to 10 mol. % of Fe, Ti and Sb / Schütz A. [et al.] // *Glass Sci. Technol.* – 2004. – Vol. 77. – N 6. – P. 295 – 305.
192. Yang, X. C. An Investigation of Valence State and Structural Geometry of Polyvalent Fe and Ti Ions in Sodium Borosilicate Glasses by X-Ray Absorption Spectroscopy / X. C. Yang [et al.] // *Phys. Scr.* – 2005. – Vol. T115. – P. 445–447.
193. Кузнецов, А. И. Влияние оксидов железа в натриевоборосиликатных стеклах на их водостойчивость / А. И. Кузнецов [и др.] // *Физ. и хим. стекла.* – 1988. – Т. 14. – № 4. – С. 608-613.
194. Licheri, G. On the Coordination of Iron Ions in Sodium Borosilicate Glasses: III. An EXAFS investigation / G. Licheri [et al.] // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1985. – Vol. 72. – P. 211 – 220.
195. Ehrt, D. Einbau und Verteilung von Fe_2O_3 auf die Mikrophasen in Gründglasern des Systems $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ / D. Ehrt, H. Reiss, W. Vogel // *Silikattechnik.* – 1976. – Bd. 27. – H. 9. – S. 304 – 309.
196. Дворниченко, И. Н. Структура стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ / И. Н. Дворниченко, С. В. Маценко. // *Стекло и керамика.* – 2000. – № 1. – С. 11 – 13.
197. Debnath, R. Migration behaviour of Co(II) and Fe(III) Ions in an Alkali-borosilicate Glass during Thermal Phase Separation of the System / R. Debnath // *Proceedings of the Third Okinawa Symposium on Materials Science and Engineering Serving Society (3–5 September, 1997. Chiba, Japan).* - Materials Science and Engineering Serving Society. – 1998. – P. 185–189.

198. Tomozawa M., Mixed Valence Effect in Phase Separation of Sodium Borosilicate Glasses / M. Tomozawa [et al.] // *J. Non-Cryst. Solids*. – 1982. – Vol. 49. – P. 165 – 171.
199. Поречная Н. И., Морфология железосодержащих стекол при различных концентрациях гематита / Н. И. Поречная [и др.] // *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки*. – 2012. – № 4. – С. 22-28.
200. Милюков, Е. М. Спектральное поглощение ликвидирующих натриевоборосиликатных стекол, окрашенных окислами железа / Е. М. Милюков // *Ж. прикл. спектр.* – 1980. – Т. 32. – № 3. – С. 516 – 518.
201. Pascova, R. Thermodynamics and Diffusion of Iron in Homogeneous and Phase Separated Sodium Borosilicate Melts / R. Pascova, C. Rüssel // *J. Non-Cryst. Solids*. – 1996. – Vol. 208. – P. 237 – 246.
202. Антропова, Т.В. Структура магнитных нанокластеров в железосодержащих щелочно-боросиликатных стеклах / Т.В. Антропова [и др.] // *ФТТ*. – 2012. – Т. 54. – № 10. – С. 1977 – 1982.
203. Конон М. Ю. Исследование новых двухфазных железосодержащих натриево-боросиликатных стекол методом дилатометрии / М. Ю. Конон // Тезисы докладов XI Молодежной научной конференции Института химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН (9-10 декабря, 2010, Санкт-Петербург). – СПб, 2010. – С.65-66.
204. Koroleva, E. Dielectric Properties of Two-phase and Porous Ferriferous Glasses / E. Koroleva [et al.] // *Optica Applicata*. – 2012. – Vol. XLII. – N 2. – P. 287 – 294.
205. Протасова, Л. Г. Влияние добавок на структуру и физико-химические свойства натрий-боросиликатных стекол / Л. Г. Протасова, В. Г. Косенко // *Стекло и керамика*. – 2003. – № 6. – С. 6 – 7.
206. Пшенко, О. А. Химическая устойчивость двухфазных железосодержащих натриевоборосиликатных стекол в растворах HCl / О. А. Пшенко [и др.] // *Физ. и хим. стекла. Письма в журнал*. – 2012. – Т. 38. – № 6. – С. 858 – 860.
207. Столяр, С.В. Дилатометрические и электронно-микроскопические исследования железосодержащих двухфазных стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ / С.В. Столяр [и др.] // Тезисы докладов XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии (25 – 30 сентября 2011, Волгоград). – Волгоград, 2011. – С. 600.
208. Конон, М. Ю. Влияние состава и режимов термообработки на тепловое расширение стекол системы $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ / М. Ю. Конон // Тезисы докладов XII Молодежной научной конференции Института химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН (23 ноября, 2011, Санкт-Петербург). – СПб, 2011. – С.16.

209. Столяр, С. В. Исследование электрических и дилатометрических свойств двухфазных стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ с добавками К и Fe с целью создания новых нанокompозитов / С.В. Столяр [и др.] // Материалы всероссийской научной конференции с международным участием «Байкальский материаловедческий форум» (9 – 13 июля, 2012, Улан-Удэ – оз. Байкал, с. Максимиха) – Улан-Удэ, 2012. – С. 144-145.
210. Конон, М. Ю. Дилатометрические и электрические свойства стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ с добавками Fe_2O_3 / М. Ю. Конон, О. А. Пшенко // Тезисы докладов XIII Всероссийской молодежной научной конференции с элементами научной школы «Химия силикатов: вчера, сегодня, завтра» (к 125-летию академика И. В. Гребенщикова) Института химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН (9-10 июля, 2012, Санкт-Петербург). – СПб, 2012. – С.62-63.
211. Столяр, С. В. Свойства двух(трех)фазных железосодержащих натриевоборосиликатных стекол для получения новых магнитных нанопористых матриц / С.В. Столяр [и др.] // Тезисы докладов V международной научной конференции «НАНО-2012». – 2012. – С. 130.
212. Столяр, С. В. Дилатометрические исследования стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ / С.В. Столяр [и др.] // Физ. и хим. стекла. Письма в журнал. – 2012. – Т. 38. – № 6. – С. 832-837.
213. Пшенко, О. А. Электрические свойства стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ / О. А. Пшенко, М. Ю. Конон // Тезисы докладов Шестой Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев-2012» (3-6 апреля, 2012, Санкт-Петербург). – СПб, 2012. – С.488-490.
214. Пирютко, М.М. Усовершенствованный метод определения кремния в виде хинолин-кремне-молибденового комплекса / М.М. Пирютко, Н.В. Бенедиктова, Л.Ф.Корсак // Стекло и керамика. – 1981. – № 8. – С. 30-31.
215. Пирютко, М.М. Ускоренное титриметрическое определение бора в силикатах / М.М. Пирютко, Н.В. Бенедиктова-Лодочникова // ЖАХ. – 1970. – Т. 25. – № 1. – С. 136-141.
216. Шваренбах, Г. Комплексометрическое титрование / Г. Шваренбах. Г. Флашка. – М.-Л.: Химия, 1965. – 360 с.
217. Химический анализ горных пород и минералов / Под ред. Н.П.Попова и И.А.Столяровой. – М.: Недра, 1974. – 248 с.
218. Полуэктов, Н.С. Методы анализа по фотометрии пламени / Н.С.Полуэктов. – М.: Химия, 1967. – 307 с.

219. Ключев, В.П. Автоматический dilatометр с малым измерительным усилием / В.П. Ключев, М.А. Черноусов // Тезисы. докл. 3 Всесоюзн. совещ. «Методы и приборы для точных dilatометрических исследований материалов в широком диапазоне температур» (Ленинград). – 1984. – С. 46.
220. Шарло, Г. Методы аналитической химии / Г. Шарло. – М.-Л.: Химия, 1965. – 976 с.
221. Пирютко, М. М. состояние кремневой кислоты в растворе и методы ее колориметрического определения / М. М. Пирютко, Ю. А. Шмидт // Известия АН СССР. – ОХН. – 1953. – Т.17. – № 4. – С. 607 – 612.
222. Антропова, Т.В. Влияние состава и температуры тепловой обработки пористых стекол на их структуру и светопропускание в видимой спектральной области / Т.В. Антропова, И.Н. Анфимова, Г.Ф. Головина. // Физ. и хим. стекла. – 2009. – Т. 35. – № 6. – С. 755-766.
223. Конон, М. Ю. Физико-химические свойства стекла $8\text{Na}_2\text{O}-18\text{B}_2\text{O}_3-70\text{SiO}_2-4\text{Fe}_2\text{O}_3$ / Конон М. Ю. [и др.] // Тезисов докладов Российской конференции с международным участием «Стекло: наука и практика» (6-8 ноября, 2013, Санкт-Петербург). – СПб, 2013. – с. 99.
224. Конон, М. Ю. 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 $8 \text{Na}_2\text{O}/70 \text{SiO}_2$ / Конон М. Ю. [и др.] // Физ. и хим. стекла. – 2015. – Т. 41. – № 1. – С. 160 – 166.
225. Конон, М. Ю. Ликвационная структура и светопропускание двухфазных стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ / Конон М. Ю. [и др.] // Тезисы докладов научной конференции «Неорганическая химия — фундаментальная основа в материаловедении керамических, стеклообразных и композиционных материалов», посвященной 80-летию Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук. Санкт-Петербург (4-5 марта 2016 г.) с. 100 – 102.
226. Moustafa, F.A. Effect of Gamma Radiation on Ultraviolet, Visible and Infrared Studies of NiO , Cr_2O_3 and Fe_2O_3 -doped Alkali Borate Glasses / F.A. Moustafa [et al.]// J. Non-Cryst. Solids. – 2013. – Vol. 376. – P. 18–25.
227. Uchino, T. Prediction of Optical Properties of Commercial Soda-lime-silicate Glasses containing Iron / T. Uchino [et al.] // J. Non-Cryst. Solids. – 2000. – Vol. 261. – P. 72-78.
228. Пшенко, О. А. Исследование железосодержащих натриевоборосиликатных двухфазных и пористых стекол методами оптической спектроскопии / О. А. Пшенко [и др.] // Физ. и хим. стекла. – 2016. – Т. 42. – № 1. – С. 47 – 53.

229. Liang, X. Phenol hydroxylation over Fe-incorporated mesoporous materials prepared by coprecipitation / X. Liang [et al.] // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2013. – Vol. 182. – P. 62-72.
230. Аткарская, А. Б. Спектры поглощения железа в силикатных оптических стеклах / А. Б. Аткарская, Л. И. Демкина, Г. А. Николаева // *Физ. и хим. стекла.* – 1982. – Т. 8. – № 4. – С. 451 – 455.
231. Химическая технология стекла и ситаллов: Учебник для вузов/ Под ред. Н. М. Павлушкина. – М.: Стройиздат, 1983. – 432 с.
232. Bingham, P. A. Redox and Clustering of Iron in Silicate Glasses / P. A. Bingham [et al.] // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1999. – V. 253. – N 1-3. – P. 203–209.
233. Конон, М. Ю. Дилатометрические исследования стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ в области ликвации / М. Ю. Конон // Тезисы докладов Седьмой Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев-2013» (2-5 апреля, 2013, Санкт-Петербург). – СПб, 2013. – С.161-163.
234. Конон, М. Ю. Дилатометрические исследования двухфазных стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ в разрезе 8 $\text{Na}_2\text{O}/70 \text{SiO}_2$ / М. Ю. Конон, С. В. Столяр // Тезисов докладов Российской конференции с международным участием «Стекло: наука и практика» (6-8 ноября, 2013, Санкт-Петербург). – СПб, 2013. – с. 97-98.
235. Конон, М. Ю. Физико-химические свойства железосодержащих стекол натриевоборосиликатной системы / М. Ю. Конон // Тезисы докладов Международной конференции – научной школы молодых ученых «Новые материалы для электромашиностроения и радиоэлектроники» (XIV Молодежная конференция ИХС РАН, посвященная памяти академика Я.Б. Данилевича), (4 – 6 декабря 2013 г. Санкт-Петербург). – СПб, 2013. – с. 46.
236. Столяр, С.В. Структура стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ / С.В. Столяр [и др.] // Тезисы докладов IV Международной научной конференции «Наноструктурные материалы-2014: Беларусь-Россия-Украина (НАНО-2014)», (7-10 октября 2014 г. Минск, Беларусь). – С. 197 – 198.
237. Sosman, R.B. The Phases of Silica / R.B. Sosman. – Rutgers University Press, New Brunswick, New Jersey, 1965. – 388 p.
238. Jean, J.-H. Alumina as a Devitrification Inhibitor during Sintering of Borosilicate Glass Powders / J.-H. Jean, T. K. Gupta. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1993. – Vol. 76. – N 8. – P. 2010-2016.

239. Moğulkoç, B. Surface Devitrification and the Growth of Cristobalite in Borofloat® (Borosilicate 8330) Glass / Berker Moğulkoç [et al.] // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2010. – Vol. 93. – N 9. – P. 2713–2719.
240. Kagawa, Y. Thermal Expansion behavior of the Si₃N₄-Whisker-Reinforced Soda-Borosilicate Glass Matrix Composite / Y. Kagawa, Y. Kogo, H. Hatta // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1989. – Vol. 72. – N 6. – P. 1092-1094.
241. Конон, М. Ю. Электрические свойства натриевоборосиликатных стекол, содержащих (0.3–10) мол. % Fe₂O₃ / М. Ю. Конон // Тезисы докладов XV Всероссийской молодежной научной конференции с элементами научной школы – «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение». (10-12 декабря 2014 г. Санкт-Петербург). – С. 131-132.
242. Конон, М. Ю. Электропроводность стекол системы 8Na₂O–(22–x)B₂O₃–70SiO₂–xFe₂O₃ / М. Ю. Конон, С. В. Столяр // *Физ. и хим. стекла.* – 2015. – Т. 41. – № 6. – С. 901 – 904.
243. Konon, M. Chemical durability investigation of phase-separated Na₂O–B₂O₃–SiO₂–Fe₂O₃ glass suitable for new porous matrices / M. Konon [et al.] // *Abst. 6th FEZA Conf. “Porous systems: From Novel Materials to Sustainable Solutions”*, Leipzig, Germany. 2014. – P. 278.
244. Antropova, T. V. Kinetics of Corrosion of the Alkali Borosilicate Glasses in Acid Solutions / T. V. Antropova // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2004. – Vol. 345-346. – P. 270–275.
245. Конон, М. Ю. Химическая устойчивость стекол системы Na₂O–B₂O₃–SiO₂–Fe₂O₃ в разрезе 8 Na₂O/70 SiO₂ / М. Ю. Конон [и др.] // Тезисы докладов Региональной конференции «Инновационно – технологическое сотрудничество в области химии для развития Северо – Западного Региона России». (22-23 октября 2015, Санкт-Петербург) – 2015. – С. 35.
246. Konon, M. Leaching of phase-separated glasses in the Na₂O–B₂O₃–SiO₂–Fe₂O₃ system / Konon M., Antropova T., Kostyreva T., Drozdova I., Polyakova I. // *Chemical Technology.* – 2016. – V. 67. – N. 1. – P. 7 – 12. DOI: 10.5755/j01.ct.67.1.14800
247. Антропова, Т. В. Особенности процесса получения и структура пористых мембран на основе двухфазных фтор- и фосфорсодержащих натриевоборосиликатных стекол / Антропова Т. В. [и др.] // *Физ. и хим. стекла.* – 2015. – Т. 41. – № 1. – С. 25 – 41.
248. Конон, М. Ю. Вязкость кварцоидов, получаемых на основе стекол системы Na₂O–B₂O₃–SiO₂–Fe₂O₃ / М. Ю. Конон, С. В. Столяр, Л. Н. Куриленко // Тезисы докладов Всероссийской научной конференции с международным участием «II Байкальский

- материаловедческий форум» 29 июня – 5 июля 2015 г. (г. Улан-Удэ и оз. Байкал, с. Гремячинск) – 2015. – С. 63-64.
249. Конон, М. Ю. Разработка новых термостабильных материалов на основе стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ / М. Ю. Конон, С. В. Столяр, Т. В. Антропова // Тезисы докладов форума «Дни науки. Санкт-Петербург 2015. Новые материалы». (20-21 октября, 2015 г. Санкт-Петербург.). – С. 250 – 252.
250. Конон, М. Ю. Структура и свойства стекол системы $8(\text{Na}_2\text{O}+\text{Fe}_2\text{O}_3)-22\text{B}_2\text{O}_3-70\text{SiO}_2$ / М. Ю. Конон // Тезисы докладов V Научно-технической конференции студентов, аспирантов, молодых ученых «НЕДЕЛЯ НАУКИ – 2015 технологии XXI века» (24 - 31 марта 2015 г. Санкт-Петербург). – С. 21.
251. Hugh-Jones, D. Thermal Expansion of MgSiO_3 and FeSiO_3 Ortho- and Clinopyroxenes / D. Hugh-Jones // *Am. Mineral.* – 1997. – Vol. 82. – P. 689-696.
252. White, W. B. Optical Absorption Spectra of Iron in the Rock-Forming Silicates / W. B. White, K. L. Keester // *Am. Mineral.* – 1966. – Vol. 51. – N 5-6. – P. 774–791.
253. Конон, М. Ю. Электропроводность стекол системы $8(\text{Na}_2\text{O}+\text{Fe}_2\text{O}_3)-22\text{B}_2\text{O}_3-70\text{SiO}_2$ / М. Ю. Конон // Тезисы докладов XI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» Москва. 2014. – С. 219-220.
254. Дгебуадзе, Т. П. Исследование ликвационных явлений в стеклах системы $\text{R}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ с помощью изучения электрических свойств / Т. П. Дгебуадзе / В кн.: Ликвационные явления в стеклах, труды первого всесоюзного симпозиума. (16-18 апреля 1969 г. Ленинград) – Л.: Наука, 1969. – С.81-84.
255. Girsova, M. Infrared Studies and Spectral Properties of Photochromic High Silica Glasses / M. Girsova [et al.] // *Optica Applicata.* – 2014. – Vol. 44. – P. 337 – 344.
256. Безбородов, М. А. Вязкость силикатных стекол / М. А. Безбородов. – Минск.: Наука и техника, 1975. – С.352.
257. Konon, M. Phase separation 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 / M. Konon [et al.] // *Abst. 24th International Congress on Glass (7-11 April 2016, Shanghai, China).* – 2016. – P. 286.
258. Брагина, Л.Л. Особенности синтеза стеклопокрытий с легко- и самоочищающейся поверхностью / Л.Л. Брагина [и др.] // *Вісник НТУ«ХПІ». Серія: Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів.* –2014. – № 16 (1059). – С. 145 –154.
259. Голеус, В. И. Расчет вязкости расплавов боросиликатных эмалей в зависимости от их состава и температуры / В. И. Голеус, А. А. Салей // *Вопросы химии и химической технологии.* – 2015. – Т. 1. (99). – С. 44 – 47.

260. Левицкий, И. А. Глазури для майоликовых изделий, контактирующих с пищевыми средами / И. А. Левицкий [и др.] / В кн.: Новейшие достижения в области инновационного развития в химической промышленности и производстве строительных материалов. – Минск.: БГТУ, 2015. – С. 24-28.
261. Голеус, В. И. Водостойчивость эмалевых покрытий / Голеус В. И. [и др.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2012. – № 5. – С. 165 – 168.
262. Обзор рынка оптического стекла в России – М.: ООО «ИГ Инфомайн», 2015. – С. 20.
263. Физико – химические основы производства оптического стекла / Под ред. Л. И. Демкиной. – Л.: Химия, 1976. – С. 456.
264. Пшенко, О. А. Структура и структурно-чувствительные свойства двухфазных стекол системы $R_2O-B_2O_3-SiO_2$ ($R = Na, K$) / О. А. Пшенко [и др.] // Материалы XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Волгоград. 2011. – С. 523.
265. Пшенко, О.А. Исследование двухфазных натриевокалиевоборосиликатных стекол методами оптической спектроскопии / О.А. Пшенко [и др.] // Тезисы докладов международной конференции «Прикладная оптика- 2010» (18-22 октября 2010 г., Санкт-Петербург). – 2010. – С.39-42.
266. Mohr, R. K. Strengthening of optical fibers by molecular stuffing / R. K. Mohr [et al.] // Fiber Optics. Advances in research and developments. Proceedings of a Conference on the Physics of Fiber Optics, and selected lectures from the short course on recent advances in fiber optics (June 19 – 23, 1978). – New York.: Springer Science+Business Media. – 1978. – P. 143 – 163.
267. Дяденко, М.В. Особенности получения стекол для оболочек жесткого многомодового оптического волокна / М.В. Дяденко // Оптический журнал. – 2014. – №8. – С. 68–79.
268. Левицкий, И. А. Стекловидные материалы для изделий волоконной оптики / И. А. Левицкий, Л. Ф. Папко, М. В. Дяденко // Механика и технологии. – 2014. – № 1. – С. 62 – 70.
269. Столяр, С. В. Критерий оценки двухфазности стекол системы $Na_2O-K_2O-B_2O_3-SiO_2$ по данным дилатометрии / С.В. Столяр [и др.] // Физ. и хим. стекла. – 2014. – Т. 40. – № 3. – С. 391-396.
270. Столяр, С. В. Дилатометрические исследования двухфазных стекол на основе натриево-боросиликатной системы / С. В. Столяр, М. Ю. Конон, И. Н. Анфимова // Тезисов докладов Российской конференции с международным участием «Стекло: наука и практика» (6-8 ноября, 2013, Санкт-Петербург). – СПб, 2013. – с. 162-163.