

*На правах рукописи*

**Конон Марина Юрьевна**

**Фазовое разделение и физико-химические свойства стекол системы  
 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Санкт-Петербург – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки  
Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов  
им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук

**Научный руководитель:** доктор химических наук, доцент  
Антропова Татьяна Викторовна,  
ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени  
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова  
Российской академии наук, заведующая  
лабораторией физической химии стекла

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, доцент  
Колобкова Елена Вячеславовна  
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский  
государственный технологический институт  
(технический университет)»,  
профессор кафедры химической технологии  
тугоплавких неметаллических и силикатных  
материалов

доктор технических наук, старший научный  
сотрудник  
Алой Альберт Семенович  
АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»,  
директор отделения концентрирования и  
переработки радиоактивных отходов

**Ведущая организация:** ФГБОУ ВО «Белгородский государственный  
технологический университет им. В.Г. Шухова»

Защита состоится 7 февраля 2017 г. в 11.00 часов на заседании диссертационного  
совета Д 002.107.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата  
наук, на соискание ученой степени доктора наук при Федеральном государственном  
бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте  
химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук по адресу:  
199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим направлять по адресу: 199034,  
Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2, ученому секретарю диссертационного совета  
Д 002.107.01 Т.П. Масленниковой.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Института химии  
силикатов им И.В. Гребенщикова РАН по адресу: 199034, Санкт-Петербург, наб.  
Макарова, д. 2.

Автореферат и диссертация размещены на сайте <http://www.iscras.ru>

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



к.х.н. Т.П. Масленникова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**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 ( $T_{н.д.}$ ) 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  $\text{SiO}_2$  (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  $\text{SiO}_2$  в диапазоне 30 ÷ 50 мол. % [8]. В стеклах ЖНБС системы с более высоким содержанием  $\text{SiO}_2$  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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

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 ликвирующих 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  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$  на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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. %  $\text{SiO}_2$  и содержат (2÷14)  $\text{Na}_2\text{O}$ , (12÷22)  $\text{B}_2\text{O}_3$  и (0.3÷10)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .
2. Выявить влияние содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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  $T_{\text{н.д}}$  и  $T_{\text{г}}$  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 кварцoidных стекол, образующихся в результате спекания пористых стекол до схлопывания пор.

**Научная новизна** работы состоит в следующем:

Впервые исследовано влияние состава (содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 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. %  $\text{SiO}_2$  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. %  $\text{SiO}_2$  и содержат (мол. %)  $(2 \div 10)$   $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $(12 \div 22)$   $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $(0.3 \div 10)$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Доказано, что ликвация в стеклах этой системы обнаруживается вплоть до 10 мол. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .
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. Кварцoidные 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 кварцoidным 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.

**Апробация работы.** 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); 6<sup>th</sup> 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); 24<sup>th</sup> International Congress on Glass, (Shanghai, China, 2016); The 7<sup>th</sup> International Conference on Silicate Materials "BaltSilica 2016", (Kaunas, Lithuania, 2016) тезисы всех докладов опубликованы.

**Публикации.** 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.

**Работа выполнялась** в ИХС РАН в рамках тем НИР «Физико-химия создания стеклообразных силикатных нанопористых мембран и композиционных материалов на их основе» (2010-2012 г.г.), «Физико-химические основы технологии, создание и исследование структуры и свойств новых функциональных пористых и нанокomпозитных силикатных материалов» (2013–2015 г.г.), «Физико-химия и технология новых неорганических композиционных и кварцoidных материалов с уникальными функциональными свойствами» (2016-2018 г.г.). Исследование было поддержано грантами РФФИ №11-03-00747-а, №12-03-31617-мол\_а, №15-03-06258-а; (автор – исполнитель по проекту) и №16-33-00259 мол\_а (Мой первый грант) (автор – руководитель проекта).

**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 кварцoidных 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.

**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.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во Введении** обоснована актуальность исследования, сформулированы цели и задачи работы, определены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, представлены сведения об их апробации и публикации, изложены основные положения, выносимые на защиту.

**Глава 1** содержит краткий обзор литературных данных по теме диссертации. **Раздел 1.1** посвящен двухфазным стеклам. Описаны общие представления о ликвации в стеклообразующих щелочноборосиликатных системах на примере НБС системы. Рассмотрено влияние различных факторов (состав, режим тепловой обработки, структура двухфазных НБС стекол) на физико-химические свойства, а именно дилатометрические характеристики, электропроводность и химическую устойчивость. Особое внимание уделено использованию метода дилатометрии для получения информации о фазовом разделении в НБС стеклах. Изложены принципы получения пористых стекол и кварцoidных стекол на их основе.

В **разделе 1.2** приводится обзор публикаций, посвященных железосодержащим боратным, силикатным и боросиликатным стеклам. Обобщена информация о валентно-координационном состоянии катионов железа в стеклах различных систем. Отражено влияние оксидов железа на ликвацию и кристаллизацию силикатных стекол. Описан эффект добавки оксидов железа на структурно-чувствительные свойства (электропроводность, дилатометрические характеристики, химическую устойчивость, вязкость) железосодержащих стекол различных систем.

**Раздел 1.3** представляет собой обзор работ по структуре и свойствам стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Показано, что добавка  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в НБС стекла придает им магнитные свойства, обеспечивающие перспективность применения материалов на их основе в практических отраслях, таких как спинтроника, микро- и наноэлектроника, медицина,

оптоэлектроника и др. Показано, что систематические исследования структуры и свойств двухфазных стекол этой системы отсутствуют.

**В заключении к главе 1** приведены выводы из литературного обзора, обоснована необходимость проведения диссертационной работы и поставлены ее задачи.

**Во второй главе** описаны объекты (**раздел 2.1**) и методы (**раздел 2.2**) исследования.

Объектами являлись стекла четырехкомпонентной системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Стекла 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  $x$  меняется от 2 до 6 мол. % и 3)  $(16-x)\text{Na}_2\text{O}\cdot 14\text{B}_2\text{O}_3\cdot 70\text{SiO}_2\cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3$ , где  $x$  составляет от 2 до 10 мол. %, были сварены из шихты, исходными компонентами которой являлись  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  марки «осч»,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  марки «чда» и  $\text{SiO}_2$  в виде молотого кварцевого стекла. Синтез стекол проводили в платиновых тиглях объемом 300 мл в силитовой печи с механическим перемешиванием расплава при температуре 1500-1550 °С на воздухе в течение 2-4 ч в зависимости от состава. После отливки стекломассы на металлическую пластину проводили отжиг полученных стекол в муфельной печи при температуре 510-550 °С в течение нескольких минут, и затем охлаждали до комнатной температуры в течение 6-7 часов. Составы стекол, включая содержание двух- и трехвалентного железа, были определены с помощью химического анализа. Аналитические составы в пределах погрешности определения соответствуют синтетическим. После синтеза стекла были подвергнуты термообработке для фазового разделения при температурах 550 °С, 650 °С и 700 °С в течение 144, 10 и 2 часов, соответственно. Стекла, не подвергнутые дополнительной термообработке (прошедшие только отжиг), в дальнейшем называются исходными. Для оценки степени окисления железа в синтезированных стеклах была использована оптическая спектроскопия.

С целью исследования ликвации в ЖНБС системе была определена структура стекол методами ПЭМ и РФА. Изучены физико-химические свойства термообработанных стекол с помощью метода дилатометрии, измерений электропроводности и измерений вязкости методом изгиба. По дилатометрическим кривым, снятым со скоростью нагрева 3 °С/мин, были определены:  $T_g$  – по пересечению продолжений прямых, аппроксимирующих близкие к линейным участки выше и ниже интервала стеклования, и  $T_{н.д.}$  – по положению максимума на дилатометрической кривой. Погрешность определения  $T_g$  составляет  $\pm (3-5)$  °С, а  $T_{н.д.}$  –  $\pm (5-10)$  °С. Расчет энергии активации ( $E_a$ ) проводился по стандартной методике с использованием уравнения Аррениуса [11]. Особое внимание было уделено одному из перспективных практических направлений использования НБС системы, а именно пористым стеклам, поэтому в работе также изучали химическую устойчивость синтезированных двухфазных ЖНБС стекол в 3М растворе  $\text{HCl}$  при кипячении, в ходе которого были получены ПС. После синтеза ПС была проведена их промывка в воде и сушка при 120 °С. Проведено спекание пластин ПС на воздухе в электрической печи с получением монолитного (полностью спеченного) кварцоидного стекла (КС). Параметры структуры ПС



(пористость  $W$  и удельная поверхность  $S_{уд}$ ) изучены с использованием адсорбционных методов (весового и тепловой десорбции азота при 77 К). Рассчитана кажущаяся плотность и средний диаметр пор ПС. Усадка ПС и вязкость полученных КС исследованы с помощью вертикального дилатометра-вискозиметра. Вязкость КС измеряли методом изгиба в интервале  $10^{11}$ – $10^{13}$  П. Полученные результаты сравнивались с данными для стекла состава  $8Na_2O \cdot 22B_2O_3 \cdot 70SiO_2$ , не содержащего железа (далее 8/70), но термообработанного по тем же температурно-временным режимам.

В третьей главе обсуждаются результаты исследования структуры и физико-химических свойств синтезированных стекол.

В разделе 3.1 описаны результаты исследований ЖНБС стекол первой серии –  $8Na_2O \cdot (22-x)B_2O_3 \cdot 70SiO_2 \cdot xFe_2O_3$ , где  $x$  меняется от 0.3 до 10 мол. %.

Раздел 3.1.1 посвящен структуре и свойствам стекол серии 1.

Обозн.ст.*	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO
8/70–0.3	71.82	20.59	7.17	0.33	0.09
8/70–2	71.53	19.27	7.06	1.66	0.48
8/70–3	71.08	18.38	7.09	2.76	0.69
8/70–4	71.26	17.17	7.31	3.23	1.04
8/70–6	70.09	15.72	7.13	4.76	2.30
8/70–8	70.01	13.95	7.31	6.52	2.21
8/70–10	68.79	11.83	7.07	7.13	5.18

\*- Числа в обозначении стекла соответствуют: первое – содержанию Na<sub>2</sub>O, второе через дробь – SiO<sub>2</sub>, и последнее через тире – содержанию Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по синтезу, мол. %.

Согласно данным химического анализа в синтезированных стеклах помимо Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> присутствует FeO, который образуется в процессе синтеза (таблица 1), что характерно для большинства железосодержащих стекол различных стеклообразующих систем. На примере стекла 8/70–4 было установлено, что последующая термообработка (т.о.) не влияет на количество двухвалентного железа, образовавшегося в исследованных стеклах на стадии варки (таблица 2).

При анализе данных дилатометрии было использовано

Тип оксида железа в стекле	Условия т.о., $T$ (°C), время (ч)			
	Исх.	550, 144	650, 10	700, 2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> валовое	9.22	9.93	9.82	9.95
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.95	8.74	8.63	8.90
FeO	1.17	1.07	1.07	0.95

заключение авторов [7] о том, что о фазовом разделении в НБС стеклах, в случае отсутствия второго интервала стеклования, характеризующегося температурой  $T_{g2}$ , можно судить по величине температурного интервала ( $\Delta T$ ) между  $T_{н.д.}$  и  $T_g$ . У однофазных НБС стекол величина  $\Delta T$  лежит, как правило, в пределах 40÷60 °C. В случае, если  $\Delta T$  составляет 80÷100 °C или более градусов, это в соответствии с [7], может рассматриваться как достаточно надежное доказательство двухфазной структуры стекла при наличии в нем высоковязкого каркаса. Было показано, что лишь у двух из исследованных нами стекол серии 1 явно выражена  $T_{g2}$ , т.е. 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  $\Delta T$  больше 100 °С, и при этом обладают двухфазной структурой. Остальные стекла этой серии, по большей части, имеют  $\Delta T$  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.

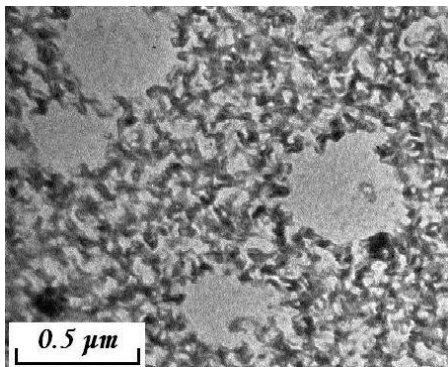


Рисунок 1 – ПЭМ фотография структуры стекла 8/70–3, термообработанного по режиму 550 °С, 144 ч

В целом для ЖНБС стекол серии 1 при всех термообработках с увеличением валового содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  наблюдается тенденция к уменьшению  $\Delta T$ .

По данным ПЭМ можно проследить, что термообработка 550 °С, 144 ч приводит к формированию двухфазной структуры со взаимопроникающими фазами у стекол всей серии. Начиная с содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  3 мол. % (рисунок 1), видно появление включений, которые по мере увеличения содержания железа увеличиваются в количестве и равномерно распределяются по объему

стекла. Кроме фазового разделения термообработки приводят к формированию кристаллических фаз в исследованных стеклах. По данным РФА образцы, содержащие 0,3, 2 и 3 мол. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (550 °С, 144 ч), преимущественно рентгеноаморфны, присутствуют лишь слабые пики кварца, формирование которого характерно для боросиликатных стекол с большим содержанием  $\text{SiO}_2$ . При концентрации оксида железа 3 мол. % начинает формироваться кристаллическая фаза магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), содержание которого растет по мере увеличения содержания железа. По всей видимости, на электронно-микроскопических снимках мы наблюдаем включения железосодержащей фазы [10].

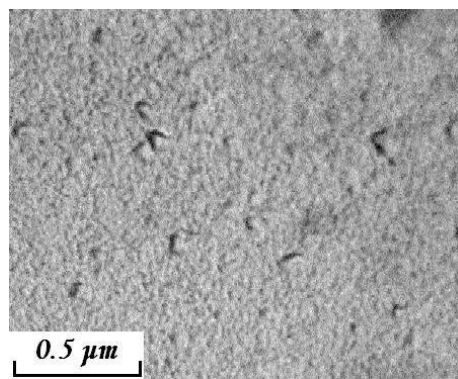


Рисунок 2 – ПЭМ фотография структуры стекла 8/70–6, термообработанного по режиму 700 °С, 2 ч

У стекол, термообработанных при 700 °С, 2 ч, происходит исчезновение четко выраженной двухкаркасной структуры и при содержании оксида железа 6 мол. % (рисунок 2) наблюдается картина, характерная для микроликвационной или однофазной структуры с кристаллическими включениями. В стекле, содержащем 3 мол. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , по данным РФА появляются следы магнетита, количество которого монотонно растет с дальнейшим увеличением концентрации  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . При увеличении содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  до 4 мол. %, одновременно с магнетитом при термообработке 700 °С, 2 ч образуется довольно значительное количество кристобалита. По данным РФА при введении в стекло 6 и 8 мол. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  количество магнетита увеличивается, а количество кристобалита, образующегося при

термообработке, существенно не меняется. В стекле с 10 мол. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  кристобалит после термообработки уже не образуется, единственной кристаллической фазой остается магнетит, причем количество его максимально для исследованной серии стекол.

Наличие кристобалита в термообработанных стеклах проявляется на dilatометрических кривых (рисунок 3) в виде резкого скачка теплового расширения в интервале 190-210 °С.

При анализе результатов измерений электросопротивления стекол серии 1 (рисунок 4, кривая 1) и рассчитанных значений энергии активации электропроводности ( $E_a$ )

железосодержащих стекол установлено, что значения  $E_a$  этих стекол лежат в пределах 0.92÷1.30 эВ

(имеют тот же порядок величины, что  $E_a$  стекла 8/70, а также  $E_a$  различных боросиликатных стекол, описанных в литературе). Как известно, отсутствие изменений в значениях  $E_a$  косвенно свидетельствует о сохранении типа проводимости. Зависимости  $\lg \sigma = f(1/T)$  не имеют изломов даже при

максимальном для этой серии содержании оксида железа 10 мол. % (рисунок 5), что также может свидетельствовать о неизменности типа проводимости. Следовательно, оксиды железа не оказывают

заметного влияния на электропроводность в ЖНБС стеклах в выбранном диапазоне составов. По-видимому, это связано с тем, что перенос электричества осуществляется ионами натрия. Концентрация  $\text{Na}_2\text{O}$  во всех железосодержащих стеклах серии 1 близка концентрации его в стекле 8/70. Можно предположить, что в исследованных стеклах, содержащих  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , наблюдается ионная проводимость, вклад электронной проводимости по сравнению с ионной незначителен.

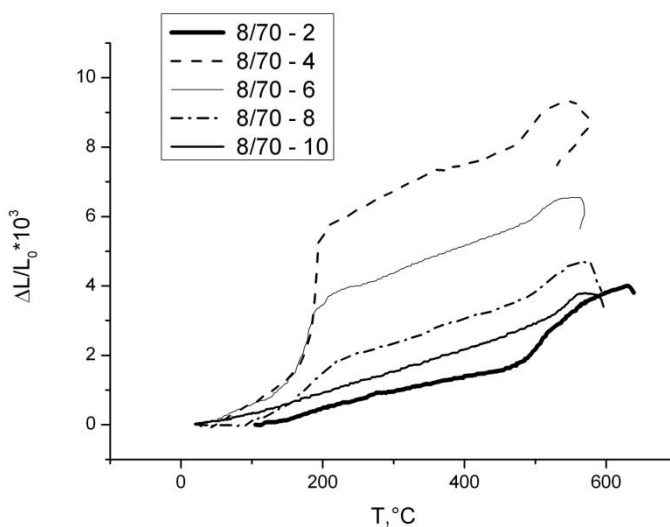


Рисунок 3 – Dilatометрические кривые стекол серии 1 термообработанных при 700 °С, 2 ч, на примере составов, содержащих  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  от 2, 4, 6, 8 и 10 мол. %.

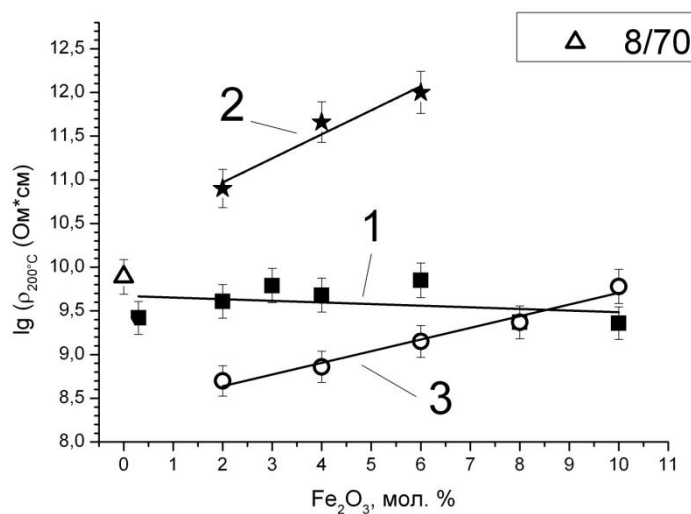


Рисунок 4 – Зависимость логарифма удельного объемного сопротивления при температуре 200°С от содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в мол. % по синтезу для исследованных стекол, термообработанных по режиму 550°С, 144ч, а также для стекла 8/70. (Цифры у кривых соответствуют номерам серий)

В **разделе 3.1.2.** приведены результаты изучения химической устойчивости стекол серии 1. Исследование кинетики выщелачивания двухфазных стекол в 3 М растворе HCl при кипячении (в течение 7 ч) и изучение параметров пористой структуры ПС, полученных на их основе, показало, что при увеличении содержания Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> выход компонентов нестойкой фазы в раствор замедляется, а при 10 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вовсе прекращается, т.е. введение Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> повышает химическую устойчивость исследованных стекол.

Установлено, что к сквозному выщелачиванию с получением ПС пригодны НБС стекла с добавкой Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 0.3 до 4 мол. %. При этом Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в ПС остается лишь в количестве сотых долей процента, т.е. в виде примесей. Полученные ПС (таблица 3) обладают следующими характеристиками: кажущаяся плотность ( $\rho_{\text{каж}}$ ) лежит в пределах 1.47÷1.55 г/см<sup>3</sup>,  $S_{\text{уд}} = (124.5\div 201.8) \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $W = (0.35\div 0.39) \text{ см}^3/\text{см}^3$ ; средний диаметр пор  $D_{\text{ср}} = (4.3\div 6.1) \text{ нм}$ . Стекло 8/70 по данным [12] имеет параметры  $S_{\text{уд}} = 260 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $W = 0.26 \text{ см}^3/\text{см}^3$ ;

$D_{\text{ср}} = 1.7 \text{ нм}$ . Видно, что по сравнению со стеклом 8/70 добавка Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> снижает  $S_{\text{уд}}$  ПС вдвое,  $D_{\text{ср}}$  при этом увеличивается в 2-3 раза. Для сквозного травления стекла, содержащего 6 мол. % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в водном растворе HCl, выбранное время эксперимента недостаточно. Из-за повышенной химической устойчивости стекла, содержащие 8÷10 мол. % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при

Обозн. стекла	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
8/70-0.3	96.61	3.18	0.21	-
8/70-2	96.57	3.18	0.24	0.01
8/70-3	91.96	7.68	0.30	0.05
8/70-4	96.91	2.84	0.24	0.01

постоянном содержании 8 Na<sub>2</sub>O и 70 SiO<sub>2</sub> (мол. %), для синтеза ПС при выбранных условиях эксперимента практически непригодны.

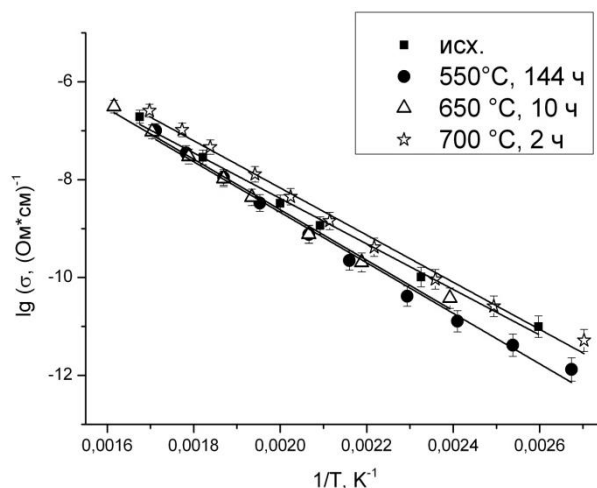


Рисунок 5 – Зависимость логарифма электропроводности от обратной температуры для стекла 8/70–10 для всех использованных режимов т.о.

Отметим, что полученная информация о составах ПС может

быть в дальнейшем использована для детализации диаграммы ликвации исследуемой системы.

В **разделе 3.1.3.** приведены результаты исследования усадки ПС, полученных из двухфазных стекол серии 1. Наиболее интенсивное сжатие образцов начинается при температурах, соответствующих вязкости  $T_{13}$ , что, как известно, связано со схлопыванием пор и началом вязкого течения в каркасе. Линейная усадка образцов в процессе спекания ПС до полного смыкания пор с получением КС составила ~ 11 %, что соответствует данным по стеклам НБС системы без добавок. При охлаждении КС от температур, близких к  $T_{13}$ ,

линейные размеры образцов всех стекол практически не меняются, что аналогично поведению в таких условиях кварцевого стекла.

По результатам измерения вязкости КС было установлено, что для КС на основе двухфазных стекол, содержащих до кислотного травления 2 и более мол. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , величина  $T_{13}$  на 30–40 ° выше, чем у стекла 8/70 без железа, несмотря на то, что  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в составах КС присутствует лишь в виде примесей.

В **разделе 3.2** обобщены экспериментальные данные по стеклам серии 2 составов  $(8-x)\text{Na}_2\text{O}\cdot 22\text{B}_2\text{O}_3\cdot 70\text{SiO}_2\cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3$ , где  $x$  меняется от 2 до 6 мол. %.

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, которая была выбрана для синтеза всех остальных стекол, для этого состава недостаточна. Обнаружено,

Обозначения стекол*	$\text{SiO}_2$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{FeO}$
22/70–2	72.17	20.58	5.27	1.87	0.11
22/70–4	71.24	20.34	3.69	3.09	1.63
22/70–6	69.19	21.31	1.83	3.93	3.74

\*- Числа в обозначении стекла соответствуют: первое – содержанию  $\text{B}_2\text{O}_3$ , второе через дробь –  $\text{SiO}_2$ , и последнее через тире – содержанию  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  по синтезу, мол. %.

что железо находится в стекле в двух степенях окисления, причем доля двухвалентного железа растет по мере увеличения валового содержания железа (таблица 4).

В **разделе 3.2.1** проанализированы полученные данные о структуре и свойствах стекол серии 2. Было установлено, что все стекла в изученном диапазоне составов являются двухфазными, причем по мере увеличения содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  наблюдается тенденция к переходу от двухкаркасной к капельно-матричной структуре (рисунок 6), при этом размеры каналов и капель нестойкой фазы увеличиваются при повышении температуры термообработки от 550 до 700 °С, что как известно характерно для НБС стекол [5]. Для всех стекол, за исключением исходного стекла 22/70–2,  $\Delta T$  составляет больше 100 °С, что также говорит о наличии двух фаз.

В результате термообработки в легкоплавкой фазе происходит формирование железосодержащих кристаллических соединений. По данным РФА магнетит начинает

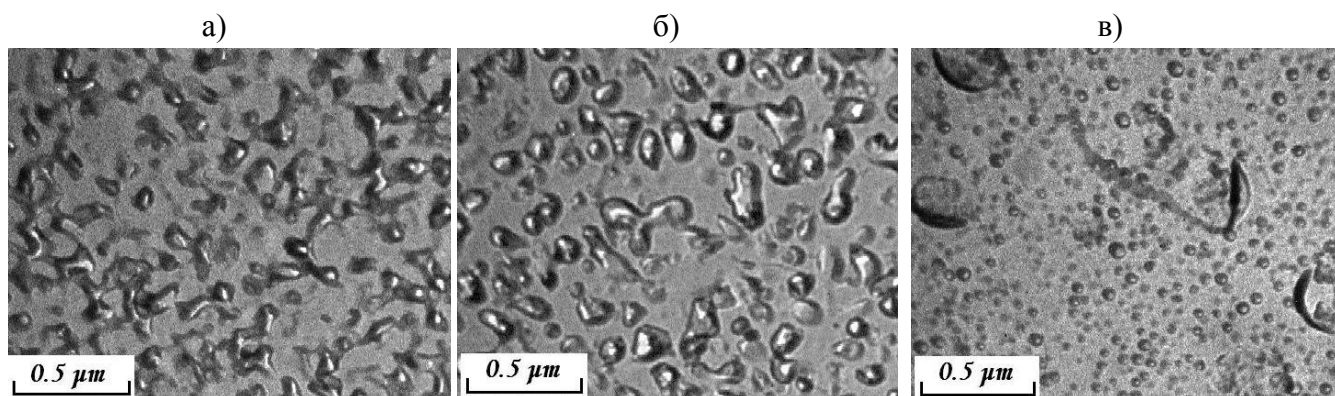


Рисунок 6 – Электронно-микроскопические фотографии стекол серии 2, термообработанных по режиму 550 °С (144 ч): а) 22/70–2, б) 22/70–4, в) 22/70–6.

регистрироваться уже при концентрации  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  2 мол. %. При дальнейшем увеличении количества  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в стеклах серии 2, помимо  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , формируются также кристаллические фазы  $\text{FeSiO}_3$  и  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , причем последняя образуется только в стекле с равным содержанием  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и молярным соотношением  $[\text{SiO}_2] / [\text{B}_2\text{O}_3] \approx 3.5$ .

На зависимости температуры стеклования от содержания оксида железа для всех термообработок наблюдается уменьшение  $T_g$  при добавлении 2 мол. % железа, по сравнению со стеклом 8/70 (рисунок 7). У стекол, содержащих 2 и 4 мол. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $T_g$  практически не изменяется в зависимости от использованных режимов тепловой обработки. Для исходных и термообработанных стекол на зависимостях  $T_g$  от концентрации  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  наблюдается минимум в точке примерно равного содержания оксидов  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

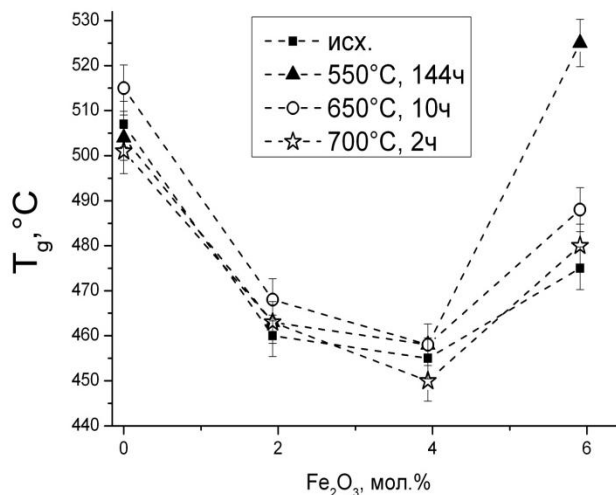


Рисунок 7 – Зависимость температуры стеклования стекол серии 2 от содержания в них  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (в мол. % по анализу) для использованных режимов термообработки.

Изменение типа ликвационной структуры обуславливает уменьшение проводимости по мере замещения  $\text{Na}_2\text{O}$  на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , т.е. замедление транспортных процессов электропереноса (рисунок 4, кривая 2). Значения  $E_a$  при этом имеют тот же порядок величины, что у стекла 8/70, и лежат в пределах  $1.08 \div 1.28$  эВ, что может говорить о наличии в этих стеклах ионного типа проводимости. Электропроводящие железосодержащие кристаллические соединения, образующиеся в стеклах этой серии, по всей видимости, не вносят значительного вклада в проводимость ввиду того, что они представляют собой разобщенные формирования, а не связанные между собой фазы.

В **разделе 3.2.2.** рассмотрены результаты исследования химической устойчивости, в ходе которого было выявлено, что ввиду образования замкнутых включений нестойкой фазы

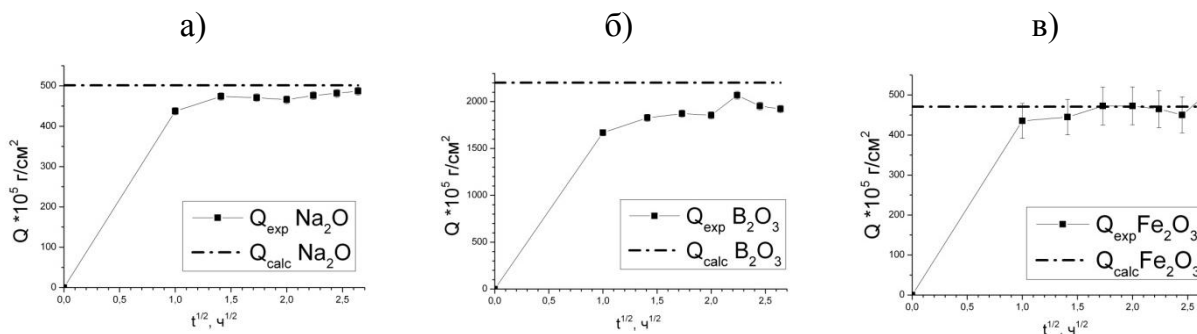


Рисунок 8 – Кинетические кривые выхода компонентов натрия (а), бора (б), железа (в) из двухфазного стекла 22/70–2 (550 °С, 144 ч) за 7 ч.

в стеклах, начиная с содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , равного 4 мол. %, к сквозному травлению пригоден лишь один состав  $6\text{Na}_2\text{O}\cdot 22\text{B}_2\text{O}_3\cdot 70\text{SiO}_2\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ , из которого было получено пористое стекло. За выбранное время компоненты нестойкой фазы полностью переходят в выщелачивающий раствор (рисунок 8). Время, которое необходимо затратить на сквозную проработку пластины железосодержащего стекла толщиной 1 мм, возрастает в  $\approx 1.5$  раза по сравнению со стеклом 8/70. Однако по сравнению со стеклом 8/70–2 из серии 1, содержащим такое же количество  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , скорость выщелачивания стекла 22/70–2 выше. Это может быть обусловлено составом нестойкой фазы, отличным от 8/70–2 ввиду меньшего содержания  $\text{Na}_2\text{O}$ .

По данным химического анализа железо практически полностью переходит в выщелачивающий раствор и присутствует в ПС в виде примеси, тем не менее, образец имеет равномерную коричневую окраску. Затруднение процесса удаления железа при промывке может быть связано с хемосорбцией катионов железа на внутренней поверхности пор. Исследование ПС методом оптической спектроскопии показало, что железо в ПС содержится в виде  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдрической и октаэдрической координациях и в виде октаэдрически-координированного железа  $\text{Fe}^{2+}$ . Пористое стекло, полученное на базе стекла 22/70–2 имеет состав (мол. %)  $0.32\text{Na}_2\text{O}\cdot 0.01\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 6.52\text{B}_2\text{O}_3\cdot 93.15\text{SiO}_2$  и обладает следующими параметрами пористой структуры:  $S_{\text{уд}} = 52 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $W = 0.39 \text{ см}^3/\text{см}^3$  и  $D_{\text{ср}} = 14 \text{ нм}$ .

**Раздел 3.3** посвящен исследованию структуры и свойств ЖНБС стекол третьей серии  $(16-x)\text{Na}_2\text{O}\cdot 14\text{B}_2\text{O}_3\cdot 70\text{SiO}_2\cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3$ , с содержанием оксида железа от 2 до 10 мол. % (таблица 5). По мере увеличения содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в стеклах серии 3 происходит переход от однофазной структуры к капельно-матричной (диаметр капель  $35 \div 40 \text{ нм}$ ), а затем к капельно-канальной с диаметром каналов  $25 \div 35 \text{ нм}$  (рисунок 9). Стекла, содержащие менее 4 мол. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  являются рентгеноаморфными. При

Обозн.ст.*	$\text{SiO}_2$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{FeO}$
14/70–2	72.06	13.24	12.60	1.54	0.56
14/70–4	71.39	13.24	11.02	3.68	0.67
14/70–6	70.17	13.91	8.84	4.68	2.40
14/70–10	68.85	13.25	5.64	6.65	5.61
*-числа в обозначении соответствуют тем же параметрам, что и для серии 2 в таблице 4					

введении в стекло от 6 и более мол. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  начинает формироваться кристаллическая фаза магнетита.

Лишь у одного из стекол третьей серии (14/70–10 т.о.  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ , 144 ч) явно выражен второй интервал стеклования ( $T_{g2}$ ), то есть дилатометрическим методом может быть установлено наличие двухфазной структуры. Результаты дилатометрии согласуются с результатами ПЭМ. В остальных случаях стекла, имеющие значения  $\Delta T$  более  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  двухфазные, менее  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  – однофазные. У стекол, обладающих интервалом  $\Delta T$  в пределах от  $65$  до  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  наблюдалась как однофазная, так и двухфазная структура. По мере уменьшения содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , и, соответственно, увеличения содержания  $\text{Na}_2\text{O}$  в стеклах серии 3

наблюдается уменьшение  $\Delta T$  и переход в однофазную область, что коррелирует с данными для тройной НБС системы [5].

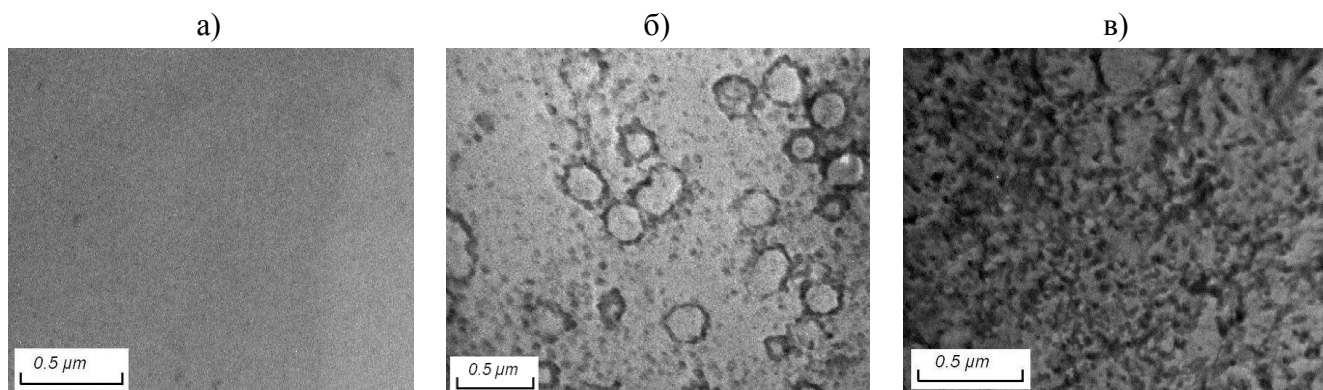


Рисунок 9 – Электронно-микроскопические фотографии стекол серии 3, термообработанных по режиму 550 °С, 144 ч, содержащих 2 (а), 6 (б) и 10 (в) мол. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Сравнение полученных значений  $T_g$  и  $T_{13}$  с температурами для НБС стекла состава (мол. %)  $15\text{Na}_2\text{O} \cdot 15\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{SiO}_2$  (далее – 15/70) без добавок железа по данным [13, с.303] показало, что введение  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в количестве до 4 мол. % в НБС стекло приводит к резкому уменьшению его температуры стеклования (рисунок 10). При дальнейшем увеличении содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   $T_g$  меняется незначительно. Согласно результатам измерения вязкости стекол 14/70–6, 14/70–4 и 14/70–2 по мере увеличения

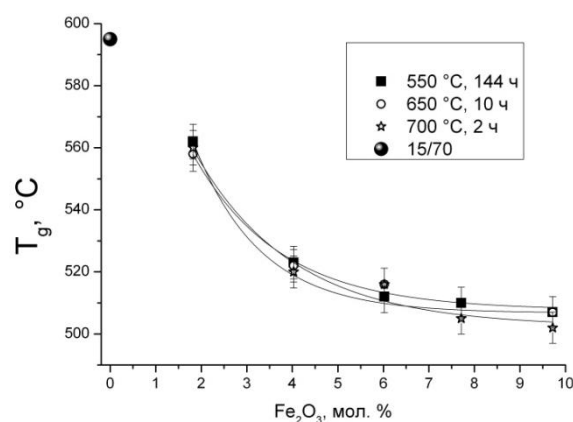


Рисунок 10 – Зависимость  $T_g$  от содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (мол. %) по анализу для стекол серии 3 для использованных режимов термообработки

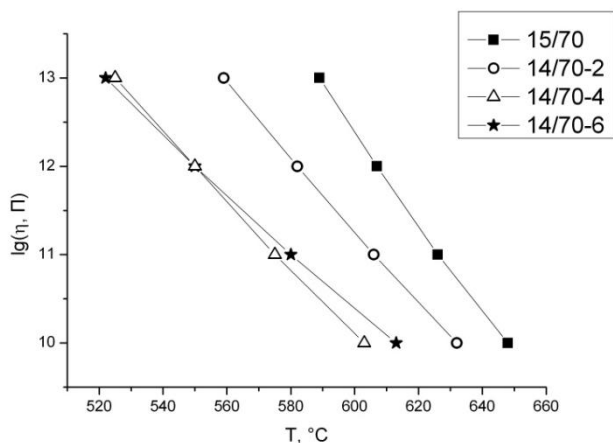


Рисунок 11 – Температурные зависимости логарифма вязкости для стекол серии 3, содержащих 2, 4 и 6 мол. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , термообработанных при 550 °С, 144 ч.

содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  наблюдается тенденция к ее понижению (рисунок 11), что согласуется с литературными данными. 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. При уменьшении содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , и соответственно, увеличении

количества  $\text{Na}_2\text{O}$  в стеклах серии 3 электросопротивление уменьшается (рисунок 4, кривая 3). Значения  $E_a$  при этом имеют тот же порядок величины, что и для стекла 8/70, и лежат в



пределах 1.00 ÷ 1.19 эВ, что может свидетельствовать о наличии в этих стеклах ионного типа проводимости.

В **разделе 3.4** обобщены результаты исследования структуры и свойств всех исследованных железосодержащих стекол, проведено сравнение результатов для стекол с одинаковым содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , принадлежащих к разным сериям в зависимости от молярного соотношения  $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ . Показано, что в целом наблюдается тенденция к росту  $T_g$  при увеличении отношения  $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$  в пределах группы стекол с одинаковым содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . При содержании  $\text{Na}_2\text{O}$  10 мол. % и более стекла являются однофазными при всех выбранных нами концентрациях  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . С увеличением содержания переносчика электричества (ионов натрия) проводимость увеличивается независимо от типа структуры. Введение  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в состав стекол повышает их химическую устойчивость к водному раствору  $\text{HCl}$ , увеличивает значения пористости и среднего диаметра пор и уменьшает удельную поверхность ПС, синтезированных на их основе, по сравнению с ПС из двухфазного НБС стекла без железа (8/70).

Полученные данные по структуре ЖНБС стекол были использованы для построения границ области ликвации в разрезе 70 мол. %  $\text{SiO}_2$  для температуры 550 °С (рисунок 12). Из рисунка видно, что  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  не обладает ярко выраженным гомогенизирующим действием, как, например,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [5], ликвация в системе сохраняется вплоть до концентрации  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

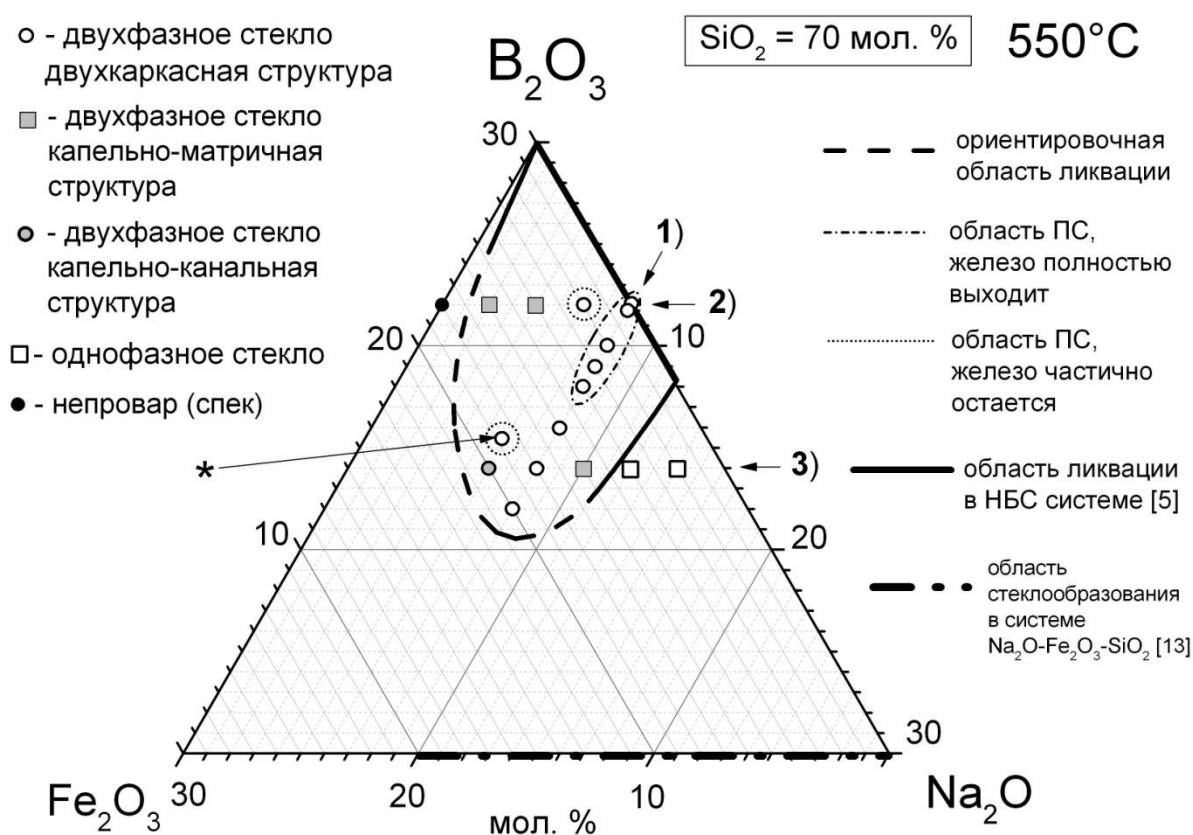


Рисунок 12 – Сечение тетраэдра концентраций четверной ЖНБС системы в разрезе 70 мол. %  $\text{SiO}_2$ . Цифрами со стрелками у ребра треугольника указаны номера серий стекол. Знаком «\*» отмечен состав по данным [6].

10 мол. %. Очерчены области составов, пригодных к сквозной кислотной проработке с получением ПС.

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

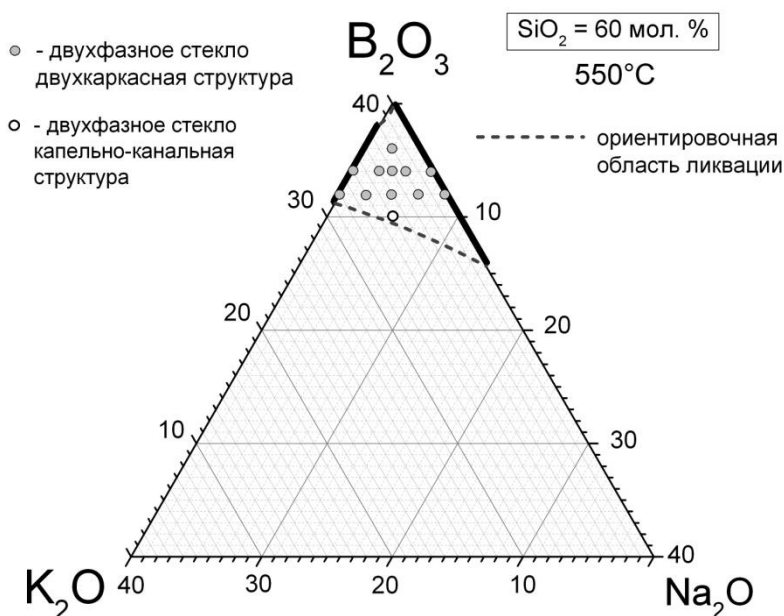


Рисунок 14 – Сечение тетраэдра концентраций четырехкомпонентной системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  в разрезе 60 мол. %  $\text{SiO}_2$ . Жирными черными линиями отмечены области ликвации в соответствующих тройных системах при таком же содержании кремнезема по данным [5].

Таблица 6. Составы стекол, условия их термообработки, температуры начала деформации ( $T_{\text{н.д.}}$ ) и стеклования ( $T_{\text{г.}}$ ), их разность, количество ликвационных фаз по данным электронной микроскопии

$\text{K}_2\text{O}$ , мол. %	$T_{\text{о.}}$ , $^\circ\text{C}/\text{ч}$	$T_{\text{г.}}^\circ\text{C}$	$T_{\text{н.д.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{н.д.}} - T_{\text{г.}}$ ( $\Delta T$ ), $^\circ\text{C}$	Кол. фаз
Серия 1: $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}=6$ мол. %; $\text{SiO}_2 = 60$ мол. %					
0	Исх.	440	600	160	2
	550/24	430	625	195	2
2	Исх.	415	595	180	2
	550/24	410	615	205	2
3	Исх.	405	580	175	2
	550/24	395	615	220	2
4	Исх.	395	570	175	2
	550/24	395	590	195	2
6	Исх.	410	545	135	2
	550/24	410	580	170	2
Серия 2: $\text{K}_2\text{O}=\text{Na}_2\text{O}$ ; $\text{SiO}_2 = 60$ мол. %					
2	Исх.	380	560	180	2
	550/24	375	545	170	2
3	Исх.	405	580	175	2
	550/24	395	615	220	2
5	Исх.	460	525	65	1
	550/24	460	530	70	2

Двухфазными являются стекла с разницей  $\Delta T$  больше  $100^\circ\text{C}$ . Стекла с интервалом  $\Delta T$  менее  $65^\circ\text{C}$  однофазны.

Применимость данного подхода к установлению факта фазового разделения в стеклах четырехкомпонентных систем была подтверждена нами на примере стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , часто используемой для получения ПС. Стекла этой системы двух серий (таблица 6) были синтезированы при температурах  $1300-1380^\circ\text{C}$  в течение 1 ч, по той же

методике, что и ЖНБС стекла. После отжига (490 °С, 5 мин.) стекла подвергались тепловой обработке при 550 °С в течение 24 часов. Из таблицы 6 видно, что диапазоны  $\Delta T$ , характерные для различного количества ликвационных фаз, лежат в тех же пределах, что и для железосодержащей системы, что подтверждает применимость данного критерия для четырехкомпонентных систем на базе НБС. Нами была очерчена граница области ликвации в четырехкомпонентной системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  в разрезе 60 мол. %  $\text{SiO}_2$  для температуры 550 °С (рисунок 14) с использованием сведений по ликвации в тройных системах [5] и результатов, представленных в таблице 6.

**В Заключение** подведены итоги диссертационной работы, сформулированы ее основные результаты.

### 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. %  $\text{Na}_2\text{O}$ ), двухфазная капельно-канальная, двухфазная капельно-матричная и однофазная (больше 10 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$ ) в зависимости от состава стекла. Обнаружено, что железосодержащие стекла с 10 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$  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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeSiO}_3$  и  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , причем последняя только в стекле с равным содержанием  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 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  $\text{Na}_2\text{O}$ , равным 8 мол. %, при содержании  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  от 4 до 8 мол. %, термообработанных при 700°С в течение 2 ч формируется кристобалит.
- Впервые очерчены границы области ликвации для температуры 550 °С 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. %  $\text{SiO}_2$ .
- Установлена закономерность повышения  $T_g$  в пределах 450÷560 °С 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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (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÷1.30 эВ.

- Показано, что химическая устойчивость железосодержащих НБС стекол исследованных составов в разрезе 70 мол. %  $\text{SiO}_2$  к водному раствору соляной кислоты увеличивается с ростом содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .
- 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 °С, пригодны для получения пористых стекол с наноразмерными пораами (диаметр пор 3–14 нм).
- Впервые определены составы пористых стекол, полученных из двухфазных железосодержащих натриевоборосиликатных стекол, содержащих от 0.3 до 4 мол. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 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. %  $\text{SiO}_2$  с добавлением четвертого компонента ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  или  $\text{K}_2\text{O}$ ). 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  $\Delta T$  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. %  $\text{SiO}_2$  для температуры 550 °С.

**Благодарности.** Автор выражает благодарность д.х.н. Антроповой Т. В. и к.х.н. Столяру С. В. за руководство данной работой, Костыревой Т. Г., Дикой Л. Ф., Дорониной Л. А., к.х.н. Куриленко Л. Н., Семеновой Е. А., Анфимовой И. Н., Поляковой И. Г., Дроздовой И. А., к.х.н. Ведищевой Н. М. и к.х.н. Гирсовой М. А. за помощь при выполнении диссертационной работы и полезные замечания при обсуждении полученных результатов.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### *В научных изданиях, рекомендованных ВАК:*

1. **Конон, М. Ю.** Электропроводность стекол системы  $8\text{Na}_2\text{O}-(22-x)\text{B}_2\text{O}_3-70\text{SiO}_2-x\text{Fe}_2\text{O}_3$  / Конон М. Ю., Столяр С. В. // Физика и химия стекла. - 2015. - Т. 41. - № 6. – С. 901 – 904.
2. **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  $\text{Na}_2\text{O}/70$   $\text{SiO}_2$  / М. Ю. Конон, С. В. Столяр, Л. Ф. Дикая, И. Г. Полякова, И. А. Дроздова, Т. В. Антропова // Физика и химия стекла. - 2015. - Т. 41. - № 1. - С. 160 – 166.
3. Столяр, С. В. Критерий оценки двухфазности стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  по данным дилатометрии / С. В. Столяр, **М. Ю. Конон**, И. А. Дроздова, И. Н. Анфимова // Физика и химия стекла. - 2014. - Т. 40. - № 3. - С. 391-396.
4. 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, **М. Ю. Конон**, И. Н. Анфимова, Т. Г. Костырева // Физика и химия стекла. Письма в журнал. – 2012. - Т. 38. - №6. - С. 832-837.

### *В других изданиях:*

5. **Конон, М.** Leaching of phase-separated glasses in the  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$  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.
6. **Конон, М. Ю.** Исследование новых двухфазных железосодержащих натриево-боросиликатных стекол методом дилатометрии / М. Ю. Конон // Материалы XI Молодежной

- научной конференции ИХС РАН. (9-10 декабря, 2010 г., Санкт-Петербург). – СПб.: ООО Изд-во «ЛЕМА», 2010. – С. 65-66.
7. **Конон, М. Ю.** Влияние состава и режимов термообработки на тепловое расширение стекол системы  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$  / М.Ю. Конон // Сборник тезисов докладов XII Молодежной научной конференции ИХС РАН в рамках Российской конференции – научной школы молодых ученых «Новые материалы для малой энергетики и экологии. Проблемы и решения». К 80-летию академика Я. Б. Данилевича (23 ноября 2011 г., Санкт-Петербург).- СПб.: ООО Изд-во «ЛЕМА», 2011. – С.16.
  8. **Конон, М. Ю.** Дилатометрические исследования стекол системы  $\text{Na}_2\text{O--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3$  в области ликвации / М. Ю. Конон // Сборник тезисов докладов VII Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев-2013» (2-5 апреля 2013 г., Санкт-Петербург). – СПб.: Изд-во Соло, 2013. – С.161-163.
  9. **Конон, М. Ю.** Дилатометрические исследования двухфазных стекол системы  $\text{Na}_2\text{O--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3$  в разрезе 8  $\text{Na}_2\text{O}/70 \text{SiO}_2$  / М. Ю. Конон, С. В. Столяр // Сборник тезисов Российской конференции с международным участием «Стекло: наука и практика» (6-8 ноября 2013 г., Санкт-Петербург). – СПб.: ООО Изд-во «ЛЕМА», 2013. – С. 97-98.
  10. **Конон, М. Ю.** Физико-химические свойства стекла  $8\text{Na}_2\text{O--18B}_2\text{O}_3\text{--70SiO}_2\text{--4Fe}_2\text{O}_3$  / М. Ю. Конон, С. В. Столяр, И. Г. Полякова, Л. Ф. Дикая, Т. В. Антропова // Сборник тезисов Российской конференции с международным участием «Стекло: наука и практика» (6-8 ноября 2013 г., Санкт-Петербург). – СПб.: ООО Изд-во «ЛЕМА», 2013. – С. 99.
  11. **Конон, М. Ю.** Физико-химические свойства железосодержащих стекол натриевоборосиликатной системы / М. Ю. Конон // Материалы 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.: ООО Изд-во «ЛЕМА», 2013. – С. 46.
  12. **Конон, М. Ю.** Электропроводность стекол системы  $8(\text{Na}_2\text{O+Fe}_2\text{O}_3)\text{--}22\text{B}_2\text{O}_3\text{--}70\text{SiO}_2$  / М. Ю. Конон // Сборник материалов XI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». (16-19 сентября 2014 г., Москва). – М.: ИМЕТ РАН, 2014. – С.219-220.
  13. **Конон, М.** Chemical durability investigation of phase-separated  $\text{Na}_2\text{O--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3$  glass suitable for new porous matrices / M. Konon, I. Anfimova, T. Kostyreva, T. Antropova // Abst. 6<sup>th</sup> FEZA Conf. “Porous systems: From Novel Materials to Sustainable Solutions” (8-11 September 2014, Leipzig, Germany). 2014. - P. 278.
  14. **Конон, М. Ю.** Электрические свойства натриевоборосиликатных стекол, содержащих (0.3 – 10) мол. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  / М. Ю. Конон // Сборник тезисов XV Всероссийской молодежной научной конференции с элементами научной школы – «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение» (10-12 декабря 2014 г., Санкт-Петербург). – СПб.: Изд-во «ЛЕМА», 2014. - С. 131-132.
  15. **Конон, М. Ю.** Вязкость кварцоидов, получаемых на основе стекол системы  $\text{Na}_2\text{O--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3$  / М. Ю. Конон, С. В. Столяр, Л. Н. Куриленко // Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «II Байкальский материаловедческий форум» (29 июня – 5 июля 2015 г., Улан-Удэ). – Улан-Удэ.: Изд-во БНЦ СО РАН, 2015. - С. 63-64.
  16. **Конон, М. Ю.** Структура и свойства стекол системы  $8(\text{Na}_2\text{O+Fe}_2\text{O}_3)\text{--}22\text{B}_2\text{O}_3\text{--}70\text{SiO}_2$  / М. Ю. Конон // Сборник тезисов V научно - технической конференции студентов, аспирантов, молодых ученых (с международным участием) «НЕДЕЛЯ НАУКИ – 2015 технологии XXI века» (25-27 марта 2015 г., Санкт-Петербург). СПб.: Изд-во СПбГТИ (ТУ), 2015. - С. 21.
  17. **Конон, М. Ю.** Влияние относительного объема проводящей фазы на электропроводность ликвидированных стекол системы  $\text{Na}_2\text{O--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$  / М. Ю. Конон // Сборник материалов XII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (13 -16 октября 2015 г., Москва). - М.: ИМЕТ РАН, 2015. – С. 349 – 351.
  18. **Конон, М. Ю.** Химическая устойчивость стекол системы  $\text{Na}_2\text{O--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3$  в разрезе 8  $\text{Na}_2\text{O}/70 \text{SiO}_2$  / М. Ю. Конон, Т. Г. Костырева, Л. Ф. Дикая, Т. В. Антропова // Материалы Региональной конференции «Инновационно – технологическое сотрудничество в области химии для развития Северо – Западного Региона России» (22-23 октября 2015 г., Санкт-Петербург). – СПб.: ООО Изд-во «ЛЕМА», 2015. – С. 35.
  19. **Конон, М. Ю.** Разработка новых термостабильных материалов на основе стекол системы  $\text{Na}_2\text{O--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3$  / М. Ю. Конон, С. В. Столяр, Т. В. Антропова // Сборник материалов

- Форума «Дни науки. Санкт-Петербург 2015. Новые материалы». (20-22 октября 2015 г., Санкт-Петербург) – М.: ООО «БУКИ ВЕДИ», 2015. - С. 250 – 252.
20. **Конон, М. Ю.** Ликвационная структура и светопропускание двухфазных стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$  / М. Ю. Конон, М. А. Гирсова, И. А. Дроздова, С. В. Столяр, Т. В. Антропова // Материалы научной конференции «Неорганическая химия — фундаментальная основа в материаловедении керамических, стеклообразных и композиционных материалов», посвященной 80-летию Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН. (4-5 марта 2016 г., Санкт-Петербург).- СПб.: ООО Изд-во «ЛЕМА», 2016. - С. 100 – 102.
  21. **Конон, М.** 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, S. Stolyar, I. Drozdova, I. Polyakova, T. Antropova // Abst. 24<sup>th</sup> International Congress on Glass (7-11 April 2016, Shanghai, China). - P. 286.
  22. **Конон, М.** Leaching of the Phase-separated Glasses in  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$  system / M. Konon, T. Antropova, T. Kostyreva, I. Drozdova, I. Polyakova // Abst. The 7<sup>th</sup> International Conference on Silicate Materials "BaltSilica 2016" (26-27 May 2016, Kaunas. Lithuania). – Kauno technologijos universitetas, 2016. - P. 48.

### СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ 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 // Journal of Non-Crystalline 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.] // Journal of Non-Crystalline Solids. - 2011. - Vol. 357. - P. 3195-3199.
5. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение / Под. ред. Б. Г. Варшала – Л.: Наука, 1991. – 276 с.
6. Пшенко, О. А. Ферромагнитные железосодержащие пористые стекла / О. А. Пшенко, И. А. Дроздова, И. Г. Полякова и др. // Физика и химия стекла. – 2014. – Т. 40. - № 2. – С. 235-242.
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, О.А. Пшенко, М.Ю. Конон, Т.В. Антропова // Физика и химия стекла. Письма в журнал. - 2012. - Т. 38. - №6. - С. 829-831.
12. Антропова, Т. В. Особенности процесса получения и структура пористых мембран на основе двухфазных фтор- и фосфорсодержащих натриевоборосиликатных стекол / Антропова Т. В. [и др.] // Физика и химия стекла. - 2015. - Т. 41. - № 1. - С. 25 – 41.
13. 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.