

УДК 666.1.001.5

## **СТЕКЛООБРАЗНЫЕ ФЕРРОМАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗОБОРОСИЛИКАТНЫХ СИСТЕМ**

**М.А. Погосян**

*Российско-Армянский (Славянский) университет*

Представлены результаты исследования областей стеклообразования в системах типа  $x\text{Li}_2\text{O} \cdot y\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MnO}_2 (\text{Co}_2\text{O}_3, \text{NiO}) \cdot 100 - (x + y + z + 2)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{SiO}_2$  при температуре  $1350^\circ\text{C}$ . Пределы изменения  $x, y, z$  составляли:  $x - 0 \dots 43 \text{ мол.}\%$ ;  $y - 5, 10, 15, 20 \text{ мол.}\%$ ;  $z - 10, 20, 30, 40, 50, 60 \text{ мол.}\%$ . С увеличением содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  область стеклообразования уменьшается. Величина предельного количества вводимого  $\text{Li}_2\text{O}$  не зависит от содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Максимальное количество  $\text{SiO}_2$  ограничено  $60 \text{ мол.}\%$  ввиду большой тугоплавкости составов. Исследование физико-химических свойств позволило сделать некоторые предположения о структуре этих стекол. Величина магнитной проницаемости достаточно высокая, что дает основание предполагать, что они могут быть перспективными для создания практических составов аморфных ферромагнетиков.

**Ключевые слова:** области стеклообразования, плотность, мольный объем, тепловое расширение, аморфный магнетизм, магнитная проницаемость.

**Введение.** Впервые Губанов [1] теоретически предсказал возможность существования спонтанного магнитного момента и температуры Кюри для аморфных веществ в начале 60-ых годов прошлого столетия. Магнетизм этих веществ проявляется на уровне одной или нескольких элементарных ячеек, из чего следует, что они представляют собой наноразмерные образования в среде аморфной матрицы.

В последние годы в ряде стран проводятся интенсивные работы по созданию аморфных, стеклообразных материалов с высокими магнитными свойствами в связи с их некоторыми преимуществами по сравнению с кристаллическими магнетиками. С этой целью были подобраны составы металлических сплавов [2-4], которые обладают высокими магнитными свойствами и могут сохранять аморфное состояние при сверхбыстром охлаждении соответствующих расплавов. Изучение структуры металлических стекол современными структурно-чувствительными методами и измерение

основных магнитных величин при низких температурах позволили установить во всех случаях наличие ферромагнитной фазы.

Исходя из идентичности структуры металлических стекол к структуре традиционных оксидных стекол, ожидалось аналогичное поведение парамагнитных ионов в структуре последних.

В дальнейшем в литературе появилось много работ, посвященных синтезу и исследованию свойств неорганических оксидных стекломатериалов с ферромагнитными свойствами [5-7]. Эти материалы благодаря более простой технологии синтеза могут быть интересны в качестве сред, проводящих электромагнитные волны, и материалов для различных магнитных экранов.

Целью данной работы является исследование свойств стекол железоборосиликатных систем для создания новых основ разработки практических составов ферромагнитных материалов.

**Методы исследования.** В работе использованы следующие методики исследования. Область стеклообразования определялась путем отливки расплавов с температурой 1350 °С на холодную металлическую плиту. В качестве варочных сосудов служили корундовые тигли. Время выдержки расплавов при максимальной температуре составляло 25...30 мин. В качестве сырьевых материалов использовались промышленные реактивы марок “ч”, “хч” и “осч”.

Плотность стекол ( $d$ ) определялась гидростатическим взвешиванием монолитных образцов в дистиллированной воде. Молярный объем стекол рассчитывался по формуле

$$V_{ст} = (\sum M_i \cdot \gamma_i) / d, \text{ (см}^3\text{/моль)},$$

где  $M_i$  – молекулярный вес компонентов, входящих в состав стекол;  $\gamma_i$  – содержание этих компонентов в стекле в молярных долях;  $d$  – плотность, г/см<sup>3</sup>.

Термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР) измерялся на вертикальном кварцевом dilatометре ДКВ-4А. Воспроизводимость результатов ТКЛР в интервале 20...300 °С составляла  $\pm(5...7) \cdot 10^{-7}$  град<sup>-1</sup>, а dilatометрической температуры начала деформации – ( $t_{нд}$ )  $\pm 7...10$  °С.

Относительная магнитная проницаемость стекол исследовалась с помощью весов Фарадея с использованием в качестве эталонного образца феррита 2000 НМ с магнитной проницаемостью 2000 единиц. Напряженность магнитного поля в области исследуемого образца составила 10 мТл, которая контролировалась тесла-амперметром марки Ф4354-1.

**Результаты эксперимента и их обсуждение.** Была изучена область стеклообразования стекол в системах типа  $xLi_2O \cdot yFe_2O_3 \cdot 2MnO_2 (Co_2O_3, NiO) \cdot 100 - (x + y + z + 2)B_2O_3 \cdot zSiO_2$ . Пределы изменения  $x$ ,  $y$ ,  $z$  составляли:  $x$  – 0...43 мол.%;  $y$  – 5, 10, 15, 20 мол.%;  $z$  – 10, 20, 30, 40, 50, 60 мол.%. В

указанных пределах изменения  $x$ ,  $y$ ,  $z$  присутствие  $MnO_2$ ,  $Co_2O_3$  и  $NiO$  в количестве 2 мол.% практически не влияло на область стеклообразования. Поэтому в качестве базовой принята система  $Li_2O - B_2O_3 - SiO_2$ , сумма компонентов которой всегда 100%. Сверх 100% добавляются 2 мол.%  $MnO_2$ ,  $Co_2O_3$  или  $NiO$  и 10, 15, 20 мол. %  $Fe_2O_3$ .

Область стеклообразования в указанной системе представлена на рис.1. С увеличением содержания  $Fe_2O_3$  область стеклообразования уменьшается. Величина предельного количества вводимого  $Li_2O$  не зависит от содержания  $Fe_2O_3$ . Максимальное количество  $SiO_2$  ограничено 60 мол. % ввиду большой тугоплавкости составов.

На рис. 2 представлены зависимости плотности (а) и молярного объема (б) от состава для стекол систем  $30SiO_2 \cdot xFe_2O_3 \cdot 2MnO_2 (Co_2O_3, NiO) \cdot yLi_2O \cdot [68 - (x + y)] B_2O_3$ , где  $x = 10, 15$  и  $20$  мол.%. Во всех случаях наблюдается минимум плотности при концентрациях  $Li_2O$  5...10 мол.%. В этих же пределах концентраций  $Li_2O$  молярный объем марганцевых и никелевых стекол почти не меняется, а молярный объем кобальтовых стекол проходит через максимум.

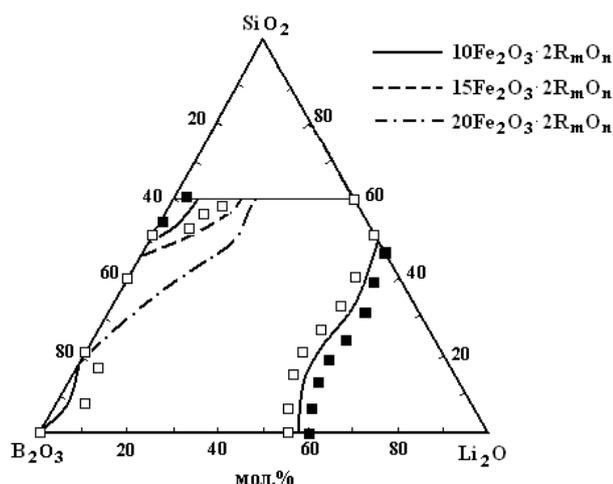


Рис. 1. Область стеклообразования в системе  $Li_2O - B_2O_3 - SiO_2 + 2$  мол.%  $MnO_2$ ,  $Co_2O_3$  или  $NiO$  и 10, 15, 20 мол.%  $Fe_2O_3$  сверх 100%

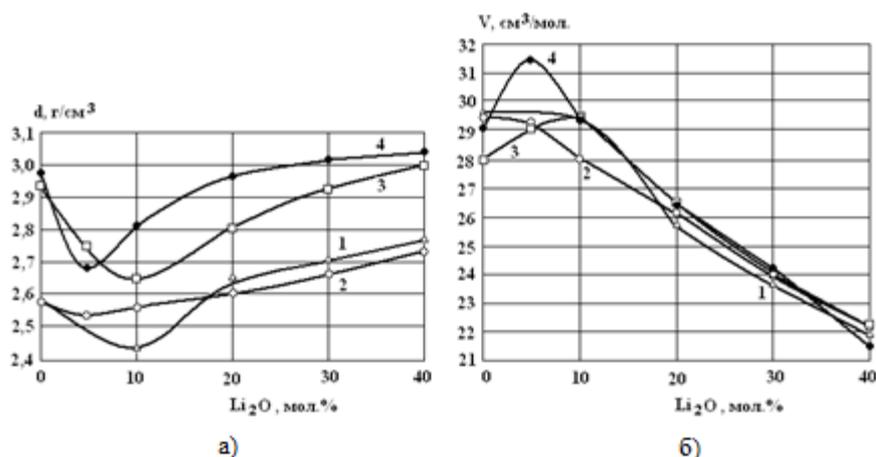


Рис. 2. Плотность (а) и молярный объем (б) стекол систем  $30\text{SiO}_2 \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MnO}_2 (\text{Co}_2\text{O}_3, \text{NiO}) \cdot y\text{Li}_2\text{O} \cdot [68 - (x + y)]\text{B}_2\text{O}_3$ : 1 –  $x = 10$  мол.%,  $2\text{MnO}_2$ ; 2 –  $x = 10$  мол.%,  $2\text{NiO}$ ; 3 –  $x = 15$  мол.%,  $2\text{Co}_2\text{O}_3$ ; 4 –  $x = 20$  мол.%,  $2\text{Co}_2\text{O}_3$

Дальнейшая замена  $\text{B}_2\text{O}_3$  на  $\text{Li}_2\text{O}$  при постоянстве остальных компонентов приводит к увеличению плотности и уменьшению молярного объема. Первые добавки  $\text{Li}_2\text{O}$  приводят к разрыхлению структуры стекол из-за происходящей деполимеризации боросиликатной структурной сетки. Дальнейшее увеличение плотности и уменьшение молярного объема может быть следствием более плотной упаковки образующихся коротких цепей. При замене либо  $\text{B}_2\text{O}_3$ , либо  $\text{Li}_2\text{O}$  на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  плотность стекол увеличивается. В этом случае увеличение плотности, кроме структурных причин, имеет и аддитивный характер.

Увеличение ТКЛР (рис. 3а) и соответствующее уменьшение  $t_{\text{нд}}$  (рис. 3б) стекол системы  $30\text{SiO}_2 \cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Co}_2\text{O}_3 - x\text{Li}_2\text{O} \cdot (58 - x)\text{B}_2\text{O}_3$  можно интерпретировать как следствие разрыва длинных боросиликатных цепей на более короткие, благодаря чему происходит уменьшение силы связи между ними. Такая закономерность наблюдается и в аналогичных системах с  $\text{MnO}_2$  и  $\text{NiO}$ .

На рис. 4 представлены кривые магнитной проницаемости стекол систем  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MnO}_2 (\text{Co}_2\text{O}_3, \text{NiO}) - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , полученные при замене  $\text{B}_2\text{O}_3$  на  $\text{Li}_2\text{O}$ . Как видно, характер кривых марганец- и никельсодержащих стекол одинаковый. С увеличением концентрации  $\text{Li}_2\text{O}$  магнитная проницаемость увеличивается и достигает высоких значений при предельных содержаниях  $\text{Li}_2\text{O}$  около 30...40 мол.%.

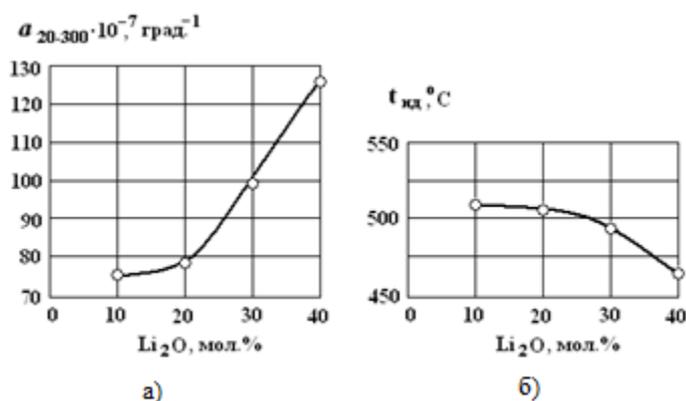


Рис. 3. Изменение ТКЛР (а) и  $t_{гд}$  (б) стекол системы  $30\text{SiO}_2 \cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Co}_2\text{O}_3 - x\text{Li}_2\text{O} \cdot (58 - x)\text{B}_2\text{O}_3$ .

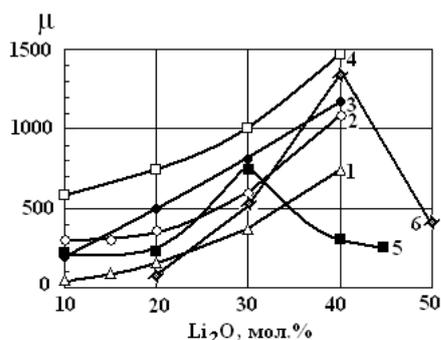


Рис. 4. Магнитная проницаемость стекол систем  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MnO}_2 (\text{Co}_2\text{O}_3, \text{NiO}) - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ : 1 -  $x\text{Li}_2\text{O} \cdot 15\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MnO}_2 \cdot (53 - x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{SiO}_2$ ; 2 -  $x\text{Li}_2\text{O} \cdot 15\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MnO}_2 \cdot (43 - x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{SiO}_2$ ; 3 -  $x\text{Li}_2\text{O} \cdot 20\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{NiO} \cdot (68 - x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2$ ; 4 -  $x\text{Li}_2\text{O} \cdot 20\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{NiO} \cdot (58 - x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{SiO}_2$ ; 5 -  $x\text{Li}_2\text{O} \cdot 15\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot (73 - x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2$ ; 6 -  $x\text{Li}_2\text{O} \cdot 15\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot (33 - x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{SiO}_2$

Можно отметить также увеличение магнитной проницаемости при увеличении концентрации  $\text{SiO}_2$  за счет  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Магнитная проницаемость кобальтсодержащей системы имеет другой характер. Наблюдается максимум магнитной проницаемости при концентрациях 25...45 мол.%  $\text{Li}_2\text{O}$ , далее при увеличении  $\text{Li}_2\text{O}$  она резко падает. Как показывает рентгенофазовый анализ закристаллизованных образцов, это происходит благодаря образованию в ближнем порядке структуры стекол ферромагнитной литиевожелезной шпинели. Поскольку мы связываем возникновение сильных магнитных свойств стекол с образованием в их ближнем порядке структурных мотивов магнитной фазы, то

введение в состав стекол компонентов со стехиометрией ферритов должно привести образованию стекол с сильными магнитными свойствами.

Это подтверждается на примере стекол на основе системы с цинкмарганцевой шпинелью и литиевого боросиликата. Как и следовало ожидать, изменение магнитной проницаемости стекол системы  $ZnO \cdot 2,5MnO_2 \cdot 2Fe_2O_3 - 2Li_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot SiO_2$  (рис. 5) при увеличении концентрации цинкмарганцевого феррита приводит к увеличению магнитной проницаемости.

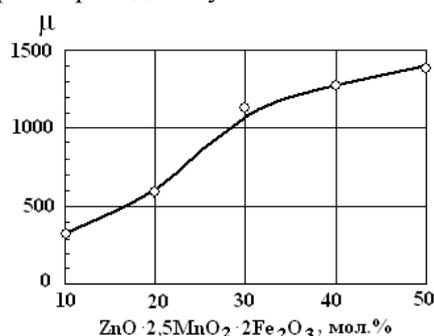


Рис. 5. Магнитная проницаемость стекол системы  $ZnO \cdot 2,5MnO_2 \cdot 2Fe_2O_3 - 2Li_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot SiO_2$

**Заключение.** Таким образом, стекла исследованных систем могут быть интересны в качестве основ для разработки практических составов аморфных ферромагнетиков.

### Литература

1. **Губанов А.И.** О ферромагнетизме аморфных веществ // ФТТ. – 1960. - Т. 2, № 3. - С. 502.
2. **Петраковский Г.А.** Аморфные магнетики // УФН. – 1981. - Т. 134. - С. 305.
3. **Хандрих К., Кобе С.** Аморфные ферро- и ферримагнетики / Пер. с нем. - М.: Мир. 1982. – 296 с.
4. **Polk D.E.** The structure of glassy metallic alloys // Acta Metall. – 1972. - V. M, № 4. - P. 485.
5. **Степанов С.А.** Магнитные свойства стекол, содержащих окислы железа // В сб.: Стеклообразное состояние АН АрмССР. – Ереван, 1970. - С. 312-217.
6. **Javille H., Bernier J.C.** Микромагнетизм новых стекол  $BaO - Fe_2O_3 - B_2O_3$  // J. Mater Sci. – 1980. – 15, № 1. – P. 73-81.
7. **Brawer S., White W.B.** Structure and crystallization behavior of  $Li_2O - Fe_2O_3 - SiO_2$  glasses // J. Mater Sci. – 1978. - 13, № 9. – P. 1907-1620.

Поступила в редакцию 15.10.2014.  
Принята к опубликованию 18.12.2014.

ԱՊԱԿԵԿԵՐՊ ՖԵՐՈՄԱԳՆԵՏԻՍԱԿԱՆ ՆՅՈՒԹԵՐ՝ ԵՐԿԱԹՔՈՐԱՍԻԼԻԿԱՏԱՅԻՆ  
ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐԻ ՀԻՄՔՈՎ

Մ.Ա. Պողոսյան

Ներկայացված են  $x\text{Li}_2\text{O} \cdot y\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MnO}_2 (\text{Co}_2\text{O}_3, \text{NiO}) \cdot 100 - (x + y + z + 2)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{SiO}_2$  տիպի համակարգերում ապակեզոյացման տիրույթները  $1350^\circ\text{C}$ -ի պայմաններում:  $x, y, z$  - ի փոփոխման սահմանները կազմում են՝  $x - 0 \dots 43$  մոլ%,  $y - 5, 10, 15, 20$  մոլ%,  $z - 10, 20, 30, 40, 50, 60$  մոլ%:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -ի քանակության ավելացման հետ ապակեզոյացման տիրույթը նվազում է: Ավելացվող  $\text{Li}_2\text{O}$ -ի սահմանային քանակությունը կախված չէ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -ի պարունակությունից:  $\text{SiO}_2$ -ի առավելագույն քանակը սահմանափակված է  $60$  մոլ%-ով՝ բաղադրությունների դժվարահալության մեծացման պատճառով: Ֆիզիկա-քիմիական հատկությունների ուսումնասիրման արդյունքում կատարվել են մի շարք ենթադրություններ այդ ապակիների կառուցվածքի վերաբերյալ: Մագնիսական թափանցելիության մեծ լինելը հիմք է տալիս ենթադրելու, որ այդ ապակիների հիման վրա կարելի է մշակել ամորֆ մագնիսական նյութերի կիրառական նշանակություն ունեցող բաղադրություններ:

**Առանցքային բաներ.** ապակեզոյացման տիրույթ, խտություն, մոլեկուլային ծավալ, ջերմային ընդարձակում, ամորֆ մագնիսականություն, մագնիսական թափանցելիություն:

VITREOUS FERROMAGNETIC MATERIALS ON THE BASIS  
OF IRON BOROSILICATE SYSTEMS

M.A. Poghosyan

The investigation results of glass forming areas in the  $x\text{Li}_2\text{O} \cdot y\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MnO}_2 (\text{Co}_2\text{O}_3, \text{NiO}) \cdot 100 - (x + y + z + 2) \text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{SiO}_2$  systems at temperature of  $1350^\circ\text{C}$  are presented. The change limits of  $x, y, z$  were:  $x - 0 \dots 43$  mol %;  $y - 5, 10, 15, 20$  mol %;  $z - 10, 20, 30, 40, 50, 60$  mol %. With the increase of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  content, the area of glass-formation decreases. The limiting amount administered does not depend on the  $\text{Li}_2\text{O}$  content of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . The maximum number of  $\text{SiO}_2$  is limited to 60 mol. % due to the high refractoriness compositions. The investigation of the physical and chemical properties has allowed to make some suppositions about the structure of these glasses. The value of magnetic permeability is high enough serving as a basis to assume that they can be perspective for practical compositions of amorphous ferromagnetic.

**Keywords:** glassforming areas, density, molar volume, thermal expansion, amorphous magnetism, magnetic permeability.