

УДК: 666.1

DOI: 10.20535/iwccmm2024302545

## ЯВИЩЕ МАГНЕТИЗМУ У ЗАЛІЗОВМІСНИХ СТЕКЛАХ

**Микола Племянніков,**

К.т.н, доцент

КПІ ім. Ігоря Сікорського,

[plemja46@gmail.com](mailto:plemja46@gmail.com)

**Наталія Жданюк,**

К.т.н, ст. викл.

КПІ ім. Ігоря Сікорського,

[zhdanyukn.kpi@gmail.com](mailto:zhdanyukn.kpi@gmail.com)

**Валентина Соломченко,**

студент

КПІ ім. Ігоря Сікорського,

[v.solomchenko245@gmail.com](mailto:v.solomchenko245@gmail.com)

**Анотація.** Предметом дослідження є розплави силікатів, що утворюють скло, яке після кристалізації може набувати магнітні властивості. За основу було взяте силікатне скло, що містить велику кількість оксидів заліза. Для вибору вірогідного подальшого хімічного складу були проаналізовані діаграми стану систем, що вміщують оксиди  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Були апробовані склади, що відповідають мінімальній евтектичній температурі. Було синтезовано 5 зразків стекел. Для зниження температури варіння були додані матричні легкоплавкі стекла системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--K}_2\text{O}$ . Варіння скла відбувалося при температурі  $1300^\circ\text{C}$  протягом 2 годин. Одержані стекла досліджувалися методом диференціального термічного аналізу. Встановлена схильність стекел до кристалізації. За результатами рентгенофазового аналізу констатується утворення після кристалізації мінералу магнетит, який обумовлює появу магнітних властивостей. Це підтверджується запропонованим новим методом дослідження за допомогою Q-метра.

**Ключові слова.** Діаграма стану. Евтектика. Оксиди заліза. Скло. Варіння. Кристалізація. Магнетизм. Магнетит.

**Abstract.** The subject of research is silicate melts that form glass, which after crystallization can acquire magnetic properties. The basis was silicate glass, which contains a large amount of iron oxides. State diagrams of systems containing  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oxides were analyzed to select the likely further chemical composition. Compositions corresponding to the minimum eutectic temperature were tested. 5 variants of glasses were synthesized. To lower the boiling temperature, matrix low-melting glasses of the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--K}_2\text{O}$  system were added. Boiling of glass took place at a temperature of  $1300^\circ\text{C}$  for 2 hours. The obtained glasses were studied by the method of differential thermal analysis. The tendency of glasses to crystallization is established. According to the results of the X-ray phase analysis, the formation of the mineral magnetite after

crystallization is established, which determines the appearance of magnetic properties. This is confirmed by the proposed new research method using the Q-meter.

**Keywords.** State diagram. Eutectics. Iron oxides. Glass. Cooking. Crystallization. Magnetism. Magnetite.

Сполуки заліза у сучасному склоробстві постають як дещо суперечливі компоненти скла. У більшості випадків вони є небажаними. Навіть, при невеликому їх вмісті (частки відсотків) скло набуває небажаного забарвлення, а при великому вмісту заліза (до 10 і більше відсотків) скло стає непрозорим і чорним. Як виняток для першого випадку, – це виготовлення скляної тари, забарвленої у коричневий або зелений колір. У другому випадку – це виготовлення лицювальні плитки або глазури чорного кольору.

Для першого випадку, коли постає проблема набуття того чи іншого забарвлення або його приглушення, теоретичні засади зводяться до окисно-відновних умов скловаріння. Відомо, що залізо може перебувати у двох валентних станах, і встановлюється динамічна рівновага:  $\text{FeO} \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Її стан залежить в першу чергу від redox потенціалу процесу варіння, температури варіння, концентрації оксидів, хімічного складу самого скла [1].

У другому випадку, при великій кількості заліза, проблема значно ускладнюється. Існує гіпотеза, що залізо може виконувати двояку роль – сіткоутворювача, коли воно знаходиться в тетраедричній координації по кисню і замінює кремній у структурі аніонів, утворюючи фері-силікати, і модифікатора, утворюючи феро-силікати [2]. В цьому разі іони заліза мають октаедричну координацію по кисню і відіграють ту ж роль, що інші модифікатори. З наведеної гіпотези можна дійти висновку, що  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  підвищує, а  $\text{FeO}$  знижує в'язкість силікатного розплаву. Ця думка знаходить і експериментальне підтвердження. Можливість згаданої рівноваги обумовлює суттєву нестабільність процесу варіння [1]. Значний інтерес представляє дослідження силікатних та алюмосилікатних розплавів, що містять оксиди заліза. Саме до цих розплавів ставляться доменні шлаки, шлаки сталеплавильного виробництва та кольорової металургії, і навіть розплави,

одержувані з урахуванням багатьох відходів гірничодобувної промисловості [2-5].

Дослідження фізичних властивостей матеріалів, що містять магнітні наночастинки, є одним з інноваційних напрямків сучасної фізики магнітних явищ. Оксидні стекла, що містять парамагнітні включення, приваблюють увагу як матеріали, з яких можливо створити магнітовпорядковані частинки мікроскопічних розмірів. Як правило, вони утворюються в склі при значній концентрації 3d чи 3d і 4f елементів.

В даній роботі зроблена спроба визначити можливість одержання стекел з підвищеним вмістом заліза та вивчити деякі їх властивості, і в першу чергу – набуття магнітних властивостей. На першому етапі ставилося на меті знайти склад Fe-вмісного скла, що мав би відносно невисоку температуру варіння у порівнянні з промисловими традиційними стеклами.

Аналіз діаграм стану двокомпонентних систем  $\text{SiO}_2\text{-FeO}$  і  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  свідчить про наступне. В першому випадку найбільш легкоплавка евтектика має температуру  $1173^\circ\text{C}$ , у другому -  $1455^\circ\text{C}$  (рис. 1).

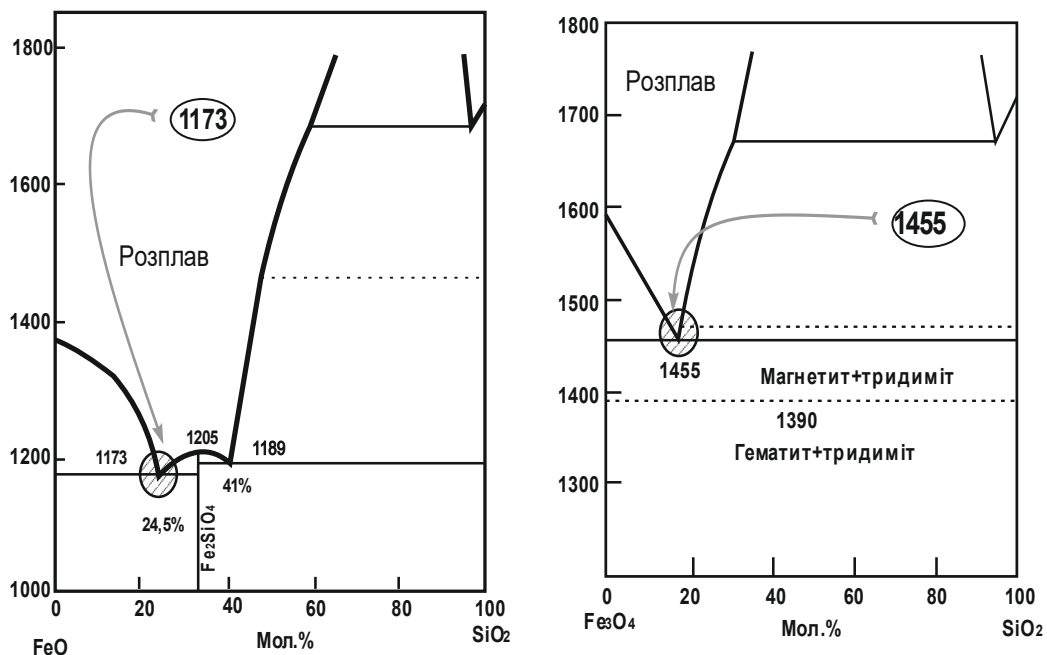


Рис.1. Бінарні системи: оксиди заліза – кремнезем

За таких обставин перший базовий склад №1 буде зорієнтований на систему SiO<sub>2</sub>-FeO. Далі, ідучи шляхом збільшення числа компонентів, були проаналізовані діаграми стану систем, в яких до базових компонентів SiO<sub>2</sub>-FeO додавалися в різних комбінаціях оксиди CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В кожному разі вибирався склад скла, якому відповідає мінімальна евтектична температура.

Вибрані базові склади стекол були перераховані на масові відсотки, які наведені в табл.1.

**Таблиця 1 – Склади базових стекол**

№ зразка	Система	T <sub>евт.</sub> °C (min)	FeO	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	SiO <sub>2</sub> -FeO	1173	75	25	-	-	-
2	SiO <sub>2</sub> -FeO-CaO	~1200	40	40	20	-	-
3	SiO <sub>2</sub> -FeO-MgO	<1200	57	38	-	5	-
4	SiO <sub>2</sub> -FeO-CaO-MgO	1150	40	37,8	13	9,2	
5	SiO <sub>2</sub> -FeO-CaO-MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1220	16,8	52,9	8,1	7,5	14,7

Для варіння скла використовувалися наступні компоненти шихти: аморфний кремнезем, ферум(II) оксид, кальцій карбонат, магній оксид та алюміній оксид. Варіння відбувалося в силітовій електропечі за температури 1300°C протягом 2 годин. Посудини для варіння – шамотні тиглі ємністю 200 мл. Умови варіння – відновні.

Результати варіння насамперед оцінювалися візуально. Шихта № 1 та № 3 скла не дала. У першому випадку мав місце майже не спечений порошок. У другому випадку утворився міцний запечений камнеподібний зразок. Склади №№ 2, 4, 5 утворили непрозоре скло чорного кольору. Треба відзначити, що найбільш легкоплавке і більш кондиційне скло утворилося для складу №2.

У подальшому синтезувалися так звані композиційні стекла на основі попередніх базових стекол та легкоплавкого матричного скла. Це скло мало наступний склад (у масових відсотках): Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 27,8%; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 46,6%; K<sub>2</sub>O -

25,6%. Компонентами шихти були технічний глинозем, борна кислота, поташ. Кінцевий хімічний склад композиційних стекол наведений в табл. 2.

Таблиця 2 - Кінцевий вміст оксидів, мас.%

№ зразка	FeO+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
1	12,5	4,2	-	-	23,2	38,8	21,3
2	5,9	5,9	3,0	-	23,7	39,7	21,8
3	9,3	6,2	-	0,8	23,3	39,0	21,4
4	5,9	5,6	1,9	1,4	23,7	39,7	21,8
5	2,4	7,7	1,2	1,1	25,9	39,8	21,9

Зразки були досліджені за допомогою диференційного термічно аналізу (ДТА). Результати ДТА наведені на рис. 2. Практично всі досліджувані склади відрізняються підвищеною схильністю до кристалізації. Причому для деяких складів кількість таких піків досягає трьох, що свідчить про складний полімінеральний характер кристалізації.

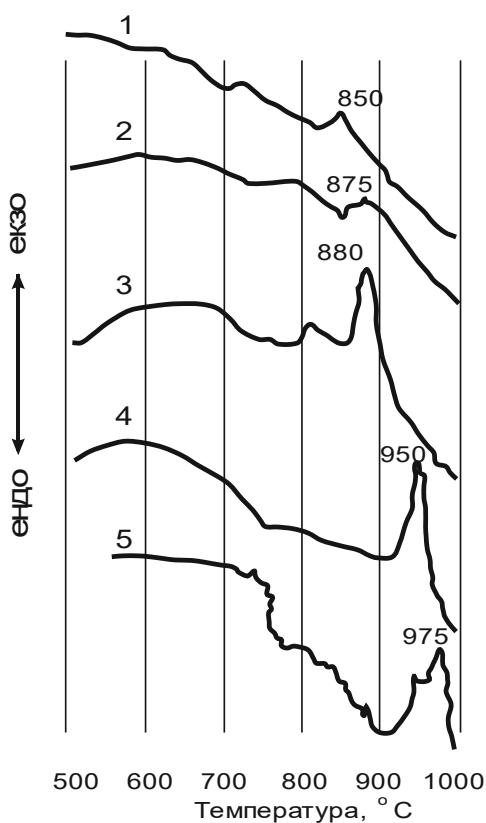
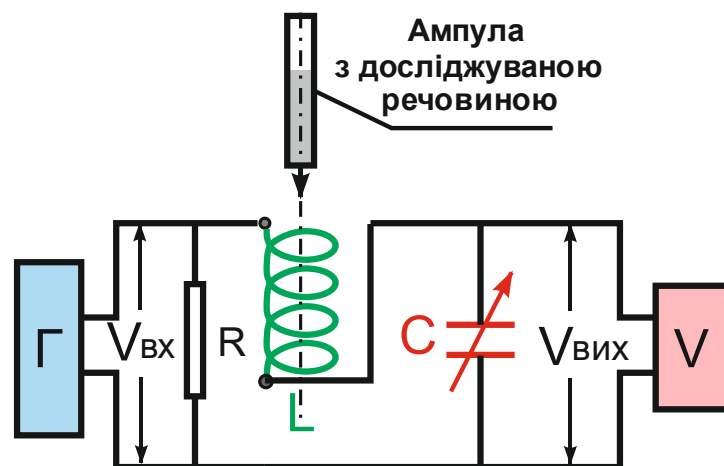


Рис. 2. Результати ДТА досліджуваних стекол

Наявність екзотермічних ефектів свідчить про високу кристалізаційну здатність і вірогідність утворення склокристалічних матеріалів, які можуть набути магнітних властивостей.

У роботі також були вивчені магнітні властивості зразків та запропоновано новий метод їх вимірювання, а саме магнітної проникності, за допомогою Q-метра. Куметри використовуються для виміру індуктивності, ємності, тангенса кута діелектричних втрат і повного опору електричних кіл. Дія куметру заснована на резонансному методі вимірів: при резонансі напруги в коливальному контурі, що складається з послідовно ввімкнутих індуктивності і ємності, напруга на індуктивності або ємності в Q раз більше напруги, що подається на контур. На рис.3 зображена схема коливального контуру для виміру добротності котушок індуктивності.



**Рис. 3. Схема куметру для виміру добротності котушок індуктивності**  
Г - генератор синусоїдальної напруги; V - електронний вольтметр;  
R - активний опір; L - котушка індуктивності; C - конденсатор змінної ємності;  
 $U_{вх}$  - вхідна напруга;  $U_{вих}$  - вихідна напруга

Налаштувавши за допомогою регульованої ємності (конденсатора) C коливальний контур, що включає індуктивність L і ємність C у резонанс, одержують  $Q = U_{вих}/U_{вх}$ . При незмінній напрузі на вході  $U_{вх}$  вольтметр V проградуирований в одиницях добротності.

Основним параметром котушки індуктивності є її індуктивність. Індуктивність котушки пропорційна лінійним розмірам котушки, магнітній проникності сердечника і квадрату числа витків намотування.

$$L = \mu_0 \cdot \mu \cdot S \cdot N^2 / l$$

де:  $\mu_0$  — магнітна постійна,  $\mu$  — відносна магнітна проникність матеріалу сердечника,  $S$  — площа перетину сердечника,  $l$  — довжина середньої лінії сердечника,  $N$  — число витків

Добротність коливального контуру досягає свого максимального значення за умов резонансу. При цьому для кожної частоти виконується умова:

$$L \cdot C = \text{const}$$

Будь яка зміна параметрів  $L$  або  $C$  призведе до зменшення добротності контуру  $Q$ . Зміна  $L$  котушки індуктивності може бути заподіяна внесенням в її порожнину сердечника з парамагнітного, діамагнітного або феромагнітного матеріалу. Якщо відносна магнітна проникність матеріалу сердечника  $\mu \neq 1$ , то зміниться індуктивність  $L$  і буде втрачено стан резонансу. При цьому впаде добротність контуру. Відносну магнітну проникність матеріалу можна буде побічно оцінити за виразом:

$$\Delta Q = \frac{Q_0 - Q}{Q_0} \cdot 100, \%$$

де  $Q_0$  — добротність контуру з котушкою, заповненою повітрям ( $\mu \approx 1$ ),  $Q$  — добротність контуру з котушкою, заповненою речовиною ( $\mu \neq 1$ ).

Можна використати й більш коректний метод. При внесенні в якості сердечника матеріалу з пара- або феромагнітними властивостями індуктивність збільшиться на  $\Delta L$  і стан резонансу буде втрачено. Але її можна знову поновити, зменшивши ємність конденсатора  $C$  на  $\Delta C$ .

Тоді відносна магнітна проникність матеріалу сердечника буде дорівнювати:

$$\mu = \frac{C_0 - C}{C_0}$$

Магнітні властивості досліджувалися за новою розробленою методикою. В результаті експериментальних випробувань було знайдено відносну зміну добротності контуру (рис. 4) та відносну магнітну проникність (рис. 5).

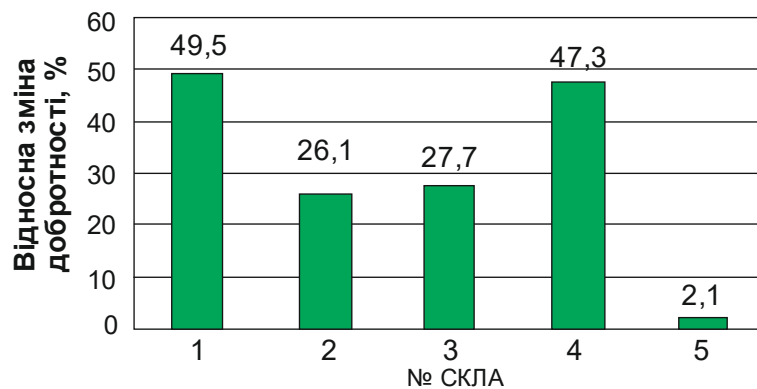


Рис. 4. Відносна зміна добротності контуру

Як свідчать результати, композиційні стекла за значенням відносної магнітної проникності відрізняються феромагнітними властивостями. Особливим магнетизмом відрізняються стекла № 1 та № 4. Вони притягуються магнітом.

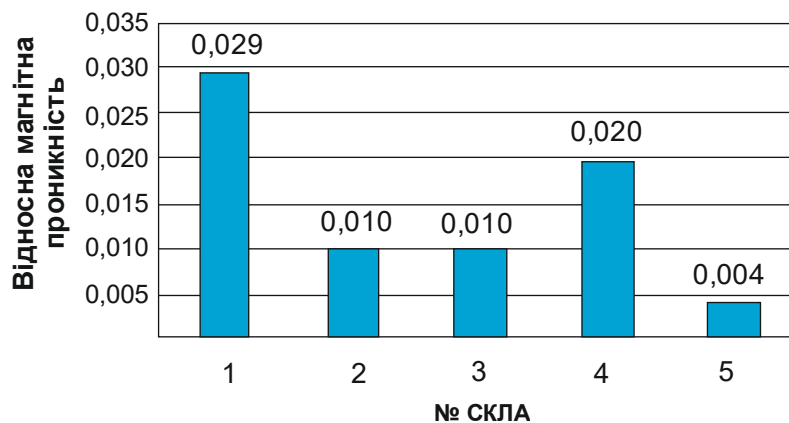
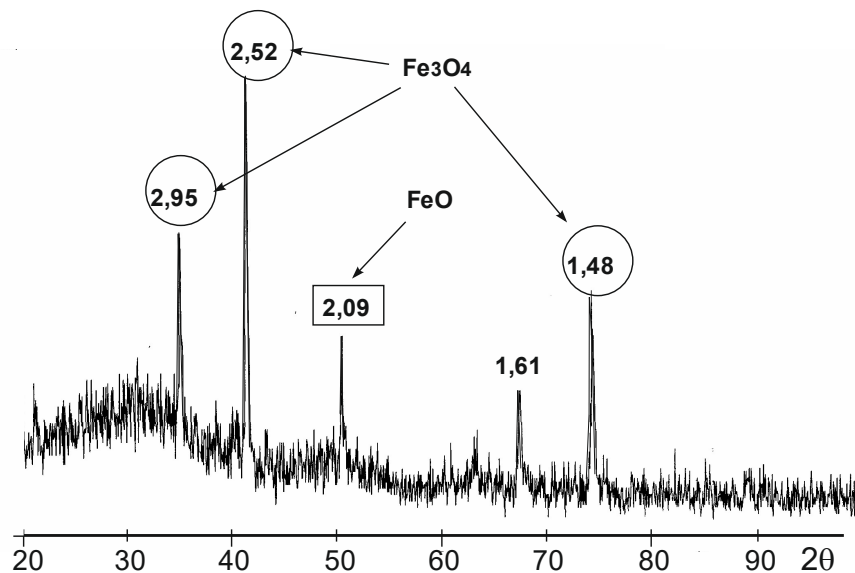


Рис.5. Відносна магнітна проникність скла

Результати добре узгоджуються з теоретичними дослідженнями діаграм стану: у склі № 1 мають утворюватися мікрокристали магнетиту ( $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ), а у склі № 4 магнетизм може бути викликаний утворенням магнезіофериту ( $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Композиційне скло №1, що показало максимальні магнітні прояви було досліджено методом рентгено-фазового аналізу (РФА) на дифрактометрі ДРОН-3М (рис. 6).





**Рис. 6. Дифрактограма композиційного скла № 1**

Перед дослідженням скло проходило термообробку з метою його кристалізації, шляхом повільного підвищення температур в інтервалі  $500-700^\circ\text{C}$  протягом 3 годин в нейтральних умовах (атмосфері повітря). Аналіз результатів РФА підтвердив присутність двох кристалічних фаз: магнетиту ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) та вюститу ( $\text{FeO}$ ). Також помітне широке гало, що свідчить про наявність великої частки склофази.

### **ВИСНОВКИ**

В роботі досліджені силікатні розплави, що містять оксиди заліза. Показано, що з них можуть бути виготовлені магнітні матеріали, які можуть набути широкий попит в різних пристроях високих технологій. У роботі також запропоновано новий метод їх вимірювання, а саме магнітної проникності, за допомогою Q-метру. Аналіз результатів РФА підтвердив присутність у стеклах кристалічної фази - магнетиту ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), що обумовлює магнітні властивості стекол.

### **Список літератури:**

1. Plemiannikov, M., & Zhdaniuk, N. (2023). Determination of the influence of temperature, concentration of ferric oxides and oxidative conditions of glass boiling on the displacement of

the equilibrium of ferric oxides  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{FeO}$ . *Technology audit and production reserves*, 3(1/71), 10-14. doi: <https://doi.org/10.15587/2706-5448.2023.283267>

2. Племянніков, М., & Жданюк, Н. (2020). Вивчення можливості утилізації відходів металургійних виробництв для отримання склокристалічних матеріалів. *Norwegian Journal of development of the International Science*, (42-1), 51-58.
3. Племянніков, М. М., & Жданюк, Н. В. (2021). Феросилікатні склокристалічні матеріали на основі відходів рудозбагачення. *Питання хімії та хімічної технології*. 2(135), 31-37. DOI: 10.32434/0321-4095-2021-135-2-95-103
4. Жданюк, Н., & Племянніков, М. (2020). Утилізація відходів металургійних виробництв по скляній технології. *Екологічні проблеми навколишнього середовища та раціонального природокористування в контексті сталого розвитку. III Міжнародна науково-практична конференція. (жовтень 2020 р.)*.
5. Zhdaniuk, N. V., & Plemiannikov, M. M. (2024). Recycling of ore processing waste using glass technology. *Publishing House «Baltija Publishing»*. DOI <https://doi.org/10.30525/978-9934-26-382-8-8>