

NAGY VAS-OXID-TARTALMÚ NANOKRISTÁLYOS ALUMINO-BOROSZILIKÁT ÜVEGEK

NANO-CRYSTALLIZED ALUMINO-BOROSILICATE GLASSES WITH HIGH IRON CONTENT

Bitay Enikő¹, Kacsó Irén², Kormos Fiammetta³, Holczer Emil³, Veress Erzsébet⁴

¹Sapientia Erdélyi Magyar Tudományegyetem, Marosvásárhelyi Kar, 540485 Romania, Marosvásárhely/Târgu-Mureş, OP 9, CP 4, Tel.+40-751-016063, ebitay@ms.sapientia.ro

²National Institute for Research and Development of Isotopic and Molecular Technologies INCDTIM, OP 5 CP 700, 400293, Cluj, Romania, Tel. +40 745- 645670, iren.kacso@gmail.com

³DEKRA Certification SRL, 131 Brâncuşi, RO-400458 Cluj/Kolozsvár, Tel/Fax +40 264443598, dekra@dekracert.ro

⁴Erdélyi Múzeum-Egyesület, 400750 Romania, Cluj/Kolozsvár, OP 1 CP 191, Tel. +40-743-119275, veresserszsebet@gmail.com

Abstract

Compositional and structural characteristics as well as magnetic properties of high iron oxide containing borosilicate glasses prepared by the usual melt-quenching procedure were studied using FT-IR spectroscopy, XRD, optical microscopy and magnetic susceptibility determinations. The resulted glasses were all devitrified to some extent, with mainly hematite and magnetite nanocrystals separated in the glassy matrix. According to the magnetic susceptibility results, the $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ rate in all glasses shifted towards $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{FeO} = 1:1$, favorizing the magnetite formation.

Keywords: Fe-borosilicate glasses, magnetic susceptibility, FT-IR, XRD, optical microscopy

Összefoglalás

Hagyományos olvasztással-dermesztéssel előállított, nagy vas-oxid-tartalmú aluminoboroszilikát üvegek mágneses tulajdonságait, kristályosodását és szerkezeti rendezettségét vizsgáltuk mágneses szuszceptibilitás méréssel, FT-IR spektroszkópiával, röntgendiffraktometriával (XRD) és optikai mikroszkópiával (OM) a fő rácsképző oxidok (SiO_2 , B_2O_3) viszonylagos kezdeti mennyiségének és a kezdeti $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ aránynak függvényében. Az OM, FT-IR és XRD adatok alapján az üvegek kristályosodása, lokális szerkezete és szerkezeti rendezettsége megfelel a kiinduló oxidösszetétel alapján az irodalmi adatok szerint várhatónak. A mágneses szuszceptibilitás adatokból következően az üvegolvasztásban beálló Fe(II)-Fe(III) egyensúly minden esetben a magnetit keletkezésének kedvező 1:1 $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{FeO}$ értékhez közelít. A következtetést az XRD- és OM-vizsgálat alátámasztja, igazolva, hogy az üvegek mátrixban a hematitkristallitok mellett magnetit is van.

Kulcsszavak: vas-oxidos boroszilikát üvegek, mágneses szuszceptibilitás, FT-IR, XRD, OM

1. Mágneses oxidüvegek

A mágneses oxidüvegek vitrokrisztallin anyagok (üvegkerámiák), amelyek a szerkezetükben homogén eloszlásban levő mikro- és/vagy nanoméretű mágneses krisztallitoknak köszönhetően mágneses tulajdonságokkal rendelkeznek. A mágneses krisztallitok anyaga átmenetifémek és ritkaföldfémek egyszerű, illetve vegyes oxidja. Az egyszerű oxid gyakran Fe_2O_3 , a vegyesoxidok többnyire $\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}_2\text{O}_4$ típusú ferritek ($\text{M}^{\text{II}}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}$, stb., leggyakrabban Fe_3O_4) vagy ABO_3 általános képletű perovszkitok: $\text{A}=\text{M}^{\text{II}}$ (Ba, Sr) és/vagy M^{I} (Na, Li); $\text{B}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Ta}$, ritkábban Fe [1–10]. Az alapösszetétel megválasztásakor fontos szempont, hogy az üveg a felhasználási helyre jellemző körülményekből adódó környezeti hatásoknak ellenálljon. Ennek megfelelően a rácsképző oxid $\text{SiO}_2, \text{B}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{P}_2\text{O}_5, \text{Bi}_2\text{O}_3, \text{PbO}$ vagy ezek keveréke. A rácsmódosítók alkálifém-oxidok ($\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}, \text{Li}_2\text{O}$), alkáliföldfém-oxidok ($\text{CaO}, \text{BaO}, \text{SrO}$), illetve az amorf üvegmátrixban kiváló mágneses krisztallit-fázist képző és az elektromos, mágneses és optikai tulajdonságokat biztosító átmenetifém-oxidok ($\text{ZnO}, \text{PbO}; \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{V}_2\text{O}_5, \text{MnO}_2, \text{Cu}_2\text{O}, \text{CuO}, \text{CeO}_2, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{MoO}_3, \text{WO}_3, \text{CoO}, \text{UO}_3$). Az átmenetifém-oxidok [11–14] szerepe kettős: a rácsmódosító funkció mellett rácsképzőként is megnyilvánul(hat)nak.

Az oxidüvegekre általánosan jellemző kémiai stabilitásukkal és viszonylag egyszerű alakíthatóságukkal társult különleges elektromos, mágneses, optikai tulajdonságaikból adódó számos alkalmazási lehetőségüknek köszönhetően a mágneses oxidüvegek elméleti és alkalmazott kutatása az utóbbi években gyors fejlődésnek indult. A felhasználási lehetőségek az információtechnológiától az orvosi alkalmazásokig terjednek, de alkalmasak egyes környezet-szennyező hulladékok hasznosításában is:

egy-egy nehézfémhulladékok (hőerőműhamu, kohósalak, nukleáris hulladék, kalcinált háztartási hulladék) üvegbe olvasztásakor mágneses üveg keletkezik) [15–19].

A mágneses oxidüvegek nagyobb mennyiségben való előállítására a hagyományos üveggyártásnak megfelelően homogén olvadékok gyors lehűtésével történik. Természetesen vékonyréteggént is előállíthatók az ismert kémiai vagy fizikai leválasztási módszerekkel. Az alkalmazás által megkívánt fizikai (technikai) tulajdonságok mindkét esetben a kristályosodási folyamat gondos ellenőrzése (irányítása) révén biztosíthatók. Az irányított kristályosodás (devitrifikáció) érdekében a kiinduló oxidkeveréknek tartalmaznia kell a nanokrisztallitokat képző oxidokat (például Fe_2O_3 adalékot), az elkészült üveget pedig megfelelő hőkezelésnek vetik alá. Az irányítottan kristályosodott anyag makroszkopikusan homogén, és optimális esetben csak a kívánt krisztallit típusot tartalmazza, megfelelő méreteloszlásban és koncentrációban.

A jelen dolgozat a kolozsvári Raluca Ripan Kémiai Kutatóintézetben előállított, nagy vas-oxid-tartalmú alumino-boroszilikát üvegek tulajdonságainak vizsgálata során nyert egyes eredményeket mutatja be. A hat oxidkomponenst tartalmazó üvegeket azonos körülmények között, hagyományos olvasztással-dermesztéssel állítottuk elő, utólagos hőkezelésnek nem vetettük alá. A mágneses szuszceptibilitás mérése segítségével követtük az üvegolvasztás során beálló, dermesztéssel „befagyasztott” Fe(II)-Fe(III) egyensúly változását a fő rácsképző oxidok ($\text{SiO}_2, \text{B}_2\text{O}_3$) arányának, illetve az állandó $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ arány mellett adalékolt Fe_2O_3 és FeO arányának függvényében; optikai mikroszkópia, FT-IR spektroszkópia, XRD alkalmazásával pedig vizsgáltuk az üvegek kristályosodását és (lokális) szerkezeti rendezettségét.

2. Az üvegek előállítása, jellemzése

2.1. Az üvegek összetétele, szintézise

A teljesen száraz, finomra porított, 1 mg pontossággal bemért, analitikai tisztaságú kiindulóanyagokból készült (oxidok, karbonátok, bórsav), zárt rendszerben homogenizált, megfelelő összetételű kiinduló-keverékek olvasztása platinatégelyben, magas hőmérsékletű KO II típusú kemencében történt, levegő jelenlétében. A kiinduló anyagok közül az Al_2O_3 , FeO és Fe_2O_3 Fluka termék, a többi „Reactivul București” termék volt.

A kiinduló összetételeket az 1. táblázat foglalja össze.

1. táblázat. A vizsgált üvegek összetétele

Üvegtípus	Komponensek (mol%)					
	SiO_2	B_2O_3	Na_2O	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO
R20	32,4	34,4	14	3,7	7,8	7,8
R21	35,0	30,0	15	4,0	8,0	8,0
R22	40,0	25,0	15	4,0	8,0	8,0
R23	40,0	25,0	15	4,0	16,0	-
R24	40,0	25,0	15	4,0	-	16,0

A 100 g kiinduló keveréket tartalmazó tégelyt a kályhával együtt fűtöttük fel. A felfűtést 800°C -ig 5 fok/min sebességgel, majd a következő diagram szerint vezettük: 800°C (30 min) \rightarrow 1000°C (15 min) \rightarrow 1200°C (30 min) \rightarrow 1300°C (60 min) \rightarrow 1400°C (60 min) \rightarrow 1450°C (szintézis, 180 min) \rightarrow 1350°C (letisztulás, 60 min) \rightarrow 1300°C (megnyugvás, 30 min) \rightarrow kiöntés. Az olvadékot a homogenizálódás érdekében 1300°C fölött mintegy 15 percnként platina keverővel mechanikusan kevertük.

A szintézis menetét ismételt cseppminta-vétellel ellenőriztük.

A szintézis befejeztével (a mintaként kivett csepp optikailag teljesen tiszta, homogén) az olvadékot 3 mm vastag rozsdamentes acéllemezre öntöttük ki, majd 10 fok/min sebességgel hagytuk a szobahőmérsékletig hűlni.

2.2. Az üvegek vizsgálata

2.2.1. Mágneses szuszceptibilitás mérések

2.2.1.1. A mágneses szuszceptibilitásról [20,21]

Külső mágneses tér hatására a spontán mágneses momentummal rendelkező és a mágneses momentum nélküli atomok is mágnesesnek: a mágneses tériránnyal ellentétes irányítású járulékos mágneses momentum indukálódik bennük (diamágneses folyamat). A spontán mágneses momentummal rendelkező atomok ezenfelül rendeződni is igyekeznek, a tér irányításának megfelelően (paramágneses folyamat). Viszonylag kis térerejű külső mágneses térben a diamágneses folyamat során mágnesezett anyag M mágnesezettsége (térfogategységre eső mágneses momentuma) a H mágneses térerősség függvényében lineárisan változik:

$$M = \chi H$$

χ (a térfogati mágneses szuszceptibilitás) dimenzió nélküli mennyiség, az anyagok mágnesezhetőségének mértéke.

Paramágneses atomok hiányában a diamágneses anyagok eredő mágneses szuszceptibilitása az indukált mágneses momentum irányításából következően $\chi < 0$. Ha az anyag paramágneses atomokat (is) tartalmaz, a fellépő és a diamágneses folyamat hatását rendszerint felülmúló paramágneses folyamat következtében az eredő mágneses szuszceptibilitás $\chi > 0$ (az anyag paramágneses). A diamágneses szuszceptibilitás hőmérséklettől független, a paramágneses anyagok mágneses szuszceptibilitása hőmérsékletfüggő. Mind a diamágneses, mind a paramágneses anyagok indukált mágnesezettsége megszűnik a külső tér megszűnésével.

A gyakorlatban az anyagok mágneses viselkedésének jellemzésére a χ_M fajlagos mágneses szuszceptibilitás és a χ_A moláris mágneses szuszceptibilitás használatos:

$$\chi_M = \chi/d \quad d - \text{sűrűség}$$

$$\chi_A = \chi \cdot A/d \quad A - \text{móltömeg}$$

Az oxidok, oxidvegyületek (oxidüvegek és kerámiák is) általában *diamágnesesek*, χ_{dia} diamágneses szuszceptibilitásuk a kémiai összetételnek megfelelően:

$$\chi_{\text{dia}} = \sum \chi_{Ai} \cdot c_i / A,$$

ahol c_i az i típusú oxid mólszázalékos aránya; χ_{Ai} az i oxid moláris mágneses szuszceptibilitása; A az átlagolt móltömeg.

A paramágneses ionokat kis mennyiségben tartalmazó *paramágneses* anyagokban a mágneses ionok egymástól elszigeteltek, külső mágneses tér hiányában az atomi mágneses momentumok irányeloszlása rendezetlen; paramágneses szuszceptibilitásának hőmérsékletfüggését a *Curie-törvény* írja le:

$$\chi = C/T.$$

A kifejezésben C az anyagspecifikus *Curie-állandó*, T az abszolút hőmérséklet.

Nagyobb mennyiségű mágneses iontartalom esetében, vagy ha az anyag alapvetően átmenetifém oxidokból áll, a mágneses ionok kölcsönhatásba lépnek, és a mágneses momentumok irányítása szerint kisebb-nagyobb doménekbe rendeződnek. Ha a doménekben az atomi momentumok adott hőmérséklet alatt azonos irányúak, az anyag *ferromágneses*, ha azonos nagyságúak és váltakozó irányúak, az eredő mágneses momentum nulla (az anyag *antiferromágneses*), ha pedig váltakozó irányúak, de nagyságuk eltérő, az eredő mágneses momentum kisebb, de nullától különböző (az anyag *ferrimágneses*). Ezeknél az anyagoknál az M és H közötti összefüggés nem lineáris ($M \neq \chi H$), a mágneses szuszceptibilitás hőmérséklet-függése pedig a *Curie-Weiss-törvénynek* felel meg:

$$\chi = C/(T \pm \theta_p).$$

A θ_p *kritikus hőmérséklet* a ferromágneses-paramágneses átalakulás hőmérséklete. Ha a hőmérséklet θ_p értékét meghaladja, az anyag másodrendű fázisátalakulással paramágnessé válik: az atomi momentumok megmaradnak, de a domének mágnes rendeződése megszűnik.

A ferro- és ferrimágneses anyagok kritikus hőmérsékletének neve *Curie-hőmérséklet* (T_C), az antiferromágneses anyagoké *Neél-hőmérséklet* (T_N). Ferromágneses anyagokra nézve θ_p pozitív, ferri- és antiferromágneses anyagok esetében negatív. Az α -Fe₂O₃ (hematit) antiferromágneses, $T_N = 960$ K, a ferrimágneses γ -Fe₂O₃ (maghemit) pontosabban meg nem határozott Curie-hőmérséklete $T_C = 863$ - 948 K, a magnetit (Fe₃O₄) ferrimágneses, $T_C = 860$ K, a FeO antiferromágneses, $T_N = 198$ K [23–25].

A mágneses szuszceptibilitás értéke *Gouy-* vagy *Faraday-mágnesmérleggel* határozható meg. A mágnesmérleg az F_x erőt méri, amellyel az m tömegű mintát az alkalmazott külső mágneses mező vonzza vagy taszítja.

Az M mágneszettségű minta dV térfogatelemére inhomogén mágneses térben ható F_x erő

$$F_x = -dW/dx,$$

W a mágneses kölcsönhatás energiája:

$$W = -m\chi \int_0^H H dH = -\frac{1}{2} m\chi H^2$$

$$F_x = \frac{1}{2} m\chi (dH^2/dx) = m\chi H (dH/dx)$$

Ha az elektromágnesen átfolyó áram állandó erősségű, és a minta kellően kis m tömegű, $H(dH/dx)$ jó közelítéssel állandó:

$$H(dH/dx) = \text{const},$$

χ pedig az I áramerősséggel arányos:

$$m\chi = kI$$

k értéke meghatározható ismert minta (etalon) használatával, k ismeretében pedig χ kiszámítható a mérendő mintákra nézve.

2.2.1.2. Kísérleti meghatározások

A 77–300 K hőmérséklettartományban végzett kompenzációs mérésekhez Faraday-mágnesmérleget használtunk (egyensúlyi állapotban a mintára ható eredő F_x mágneses erő egyenlő a kompenzáló erővel). Az elektromágnes pólusai közé helyezett, két szárra függesztett, állítható hosszúságú kar egyik végére rögzített kvarc

mintatartó elmozdulását mértük: a kar másik végére rögzített tükör által visszavert fénynyaláb egy beosztásos skálára esett. A hőmérsékletmérés pontossága érdekében az alacsony hőmérséklet-tartományban Cu-konstantán, a magasabban Pt-Pt-Rh (10% Rh) bimetal hőmérőt használtunk, a feszültséget milivoltmérővel mértük. A mérleg érzékenységét diamágneses etalonokkal határoztuk meg. A pontos mérés érdekében a diamágneses ionokra és a mintatartóra korrekciót alkalmaztunk:

$$I_c = I_m - I_d$$

I_d az üres, I_m a feltöltött mintatartóval, mért áram erőssége.

A szuszceptibilitás a mérendő mintára k ismeretében számított χ érték, és az (etalont jellemző) χ_d szuszceptibilitás összege:

$$\chi_T = \chi + \chi_d$$

A $\chi_T^{-1} = f(T)$ függvény grafikus képe egy egyenes.

A Curie-állandó:

$$C = T_2 - T_1 / (1/\chi_{T2} - 1/\chi_{T1})$$

χ_{T1} és χ_{T2} a T_1 és T_2 hőmérséklethez tartozó szuszceptibilitás.

A moláris Curie-állandó:

$$C_M = CM$$

M az átlagolt móltömeg.

C_M segítségével kiszámítható a μ_{at} atomos mágneses momentum:

$$\mu_{at} = 2,827 (C_M/a \cdot x)^{1/2}$$

a a mágneses ionok száma egy molekulában a minta összetételének megfelelő x moláris frakció értékénél (egy Fe_3O_4 egység két Fe^{2+} iont és egy Fe^{3+} iont tartalmaz).

A μ_{at} értékekből meg lehet határozni a minta kémiai összetételében levő mágneses ion(ok) töltését. Ha ugyanis a mágneses ionnak két töltésállapota lehet (Fe^{2+} , Fe^{3+}), az atomos mágneses momentum egyikre sem specifikus, hanem köztes értékű. A magnetit (Fe_3O_4) esetében a Fe^{2+} és Fe^{3+} ionok molarányának megfelelően:

$$\mu_{at} = 5,26\mu_B,$$

mert

$$\mu_{at}^2 = x_{Fe^{2+}} \mu_{Fe^{2+}}^2 + x_{Fe^{3+}} \mu_{Fe^{3+}}^2$$

$$x_{Fe^{2+}} = 2/3 \text{ és } x_{Fe^{3+}} = 1/3$$

$$\mu_{Fe^{3+}} = 5,92\mu_B \text{ és } \mu_{Fe^{2+}} = 4,90\mu_B$$

μ_{at} a mért mágneses momentum, $\mu_{Fe^{2+}}$ és $\mu_{Fe^{3+}}$ a mágneses ionok elméleti mágneses momentuma a két töltésállapotban, $x_{Fe^{2+}}$ és $x_{Fe^{3+}}$ a mágneses ionok moláris frakciója az anyagban, $\mu_B = 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$ pedig a Bohr-magneton.

E mérések segítségével meghatározható az anyag diamágneses, paramágneses, ferromágneses, ferrimágneses vagy antiferromágneses jellege. Mágneses anyagok esetében a mérések információt adnak a mágneses ion töltésére nézve, vagy ha az két töltésállapotban is jelen van, ezek móltörtként kifejezett koncentrációjáról a mintában.

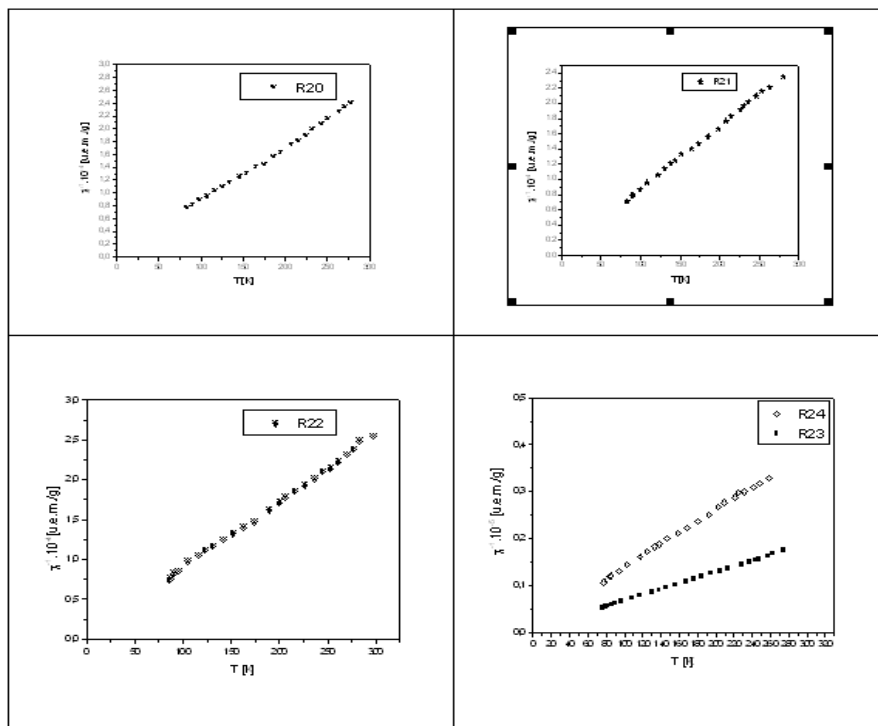
2.2.1.3. Eredmények

A mért mágneses szuszceptibilitás értékek változása az abszolút hőmérséklet reciprokának függvényében megfelel a Curie-törvénynek (**1. ábra**).

A fentebb ismertetett módon kiszámítottuk a Curie-állandót, ennek ismeretében a μ_{at} kísérleti atomos mágneses momentumot, majd figyelembe véve $\mu_{Fe^{3+}}$ és $\mu_{Fe^{2+}}$ értékeit, a $Fe(II)$ és $Fe(III)$ moláris frakcióját az üvegekben. Az eredményeket a **2. táblázat** tartalmazza.

2. táblázat. A kísérletileg meghatározott $Fe(II)$ és $Fe(III)$ moláris frakciók.

Üvegtípus	$-\Theta_p$	C_M	μ_{at}	$x_{Fe^{3+}}$	$x_{Fe^{2+}}$
R20	5	0.8819	5.49	0,48	0,52
R21	6	0.8897	5.44	0,56	0,44
R22	7	0.8784	5.41	0,54	0,46
R23	12	1.3307	5.76	0,62	0,38
R24	13.5	0.5413	5.2	0,42	0,58



1. ábra. χ_T változása ($1/T$) függvényében.

A Fe két különböző oxidációs állapotának megfelelő moláris frakció értékek az R20, R21 és R22 üvegek esetében megfelelnek az elvárásoknak. Megállapítható ugyanakkor, hogy az üvegolvadékokban beálló redox egyensúly függ a $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ aránytól.

Az R24 minta esetében az eredmény az olvasztási körülményekkel magyarázható: a levegő jelenlétében történő olvasztás során (3 óra 1450 °C-on) a Fe(II) könnyen oxidálódhat. Ennek magyarázata, hogy hasonló olvasztási körülmények között az R23 minta kezdeti Fe_2O_3 tartalma jelentős mértékben redukálódott, valószínűleg a magas hőmérsékleten termodinamikailag kedvezményezett Fe(II) állapot. A redox reakció során a Fe_2O_3 részben redukálódik, mivel azonban a felszabaduló O_2 gáz távozik a rendszerből, a lehűlés ideje alatt a

visszaoxidálás nem következik be: a magas hőmérsékletű redox egyensúly az üveg kiöntésekor „befagy” az anyagba.

2.2.2. FT-IR mérések

2.2.2.1. Kísérleti körülmények

Az FT-IR spektrumokat FTIR JASCO 6100 spektrométerrel vettük fel, standard KBr pasztillákon, 2 cm^{-1} felbontással, a $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ közötti IR tartományban. Az adatfeldolgozáshoz (spektrumábrázolás, dekonvolúció) Origin 8 programot használtunk.

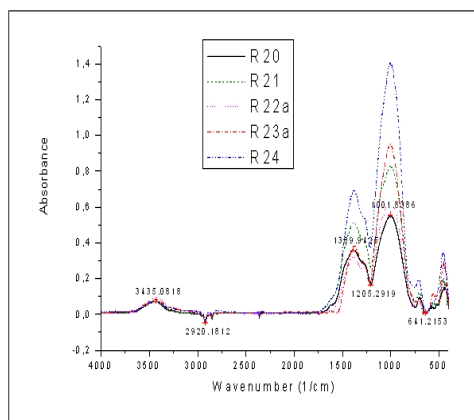
2.2.2.2. Eredmények

A rendezetlen anyagi rendszerek IR spektrumában a szerkezeti egységek egymáshoz közel eső, egymást átfedő abszorpciós maximumai nehezen értékelhető széles abszorpciós sávokat generálnak

(konvolúció). A boroszilikát és alumino-boroszilikát üvegek esetében jelentős a BO_3 , B_2O_6 (boroxol gyűrű), BO_4 , SiO_4 egységek rezgési módusainak megfelelő IR abszorpciók átfedése. Az FTIR spektrumok analizésére alkalmazott Fourier-dekonvolúciós eljárás segítségével (*dekonvolúció*: a konvoluált széles sávok komponensekre bontása) a sáv szélességek csökkenthetők, az egymáshoz közel eső, eredetileg részleges vagy teljes átfedésben levő spektrumvonalak különválaszthatók, a felbontás javul. A dekonvoluált spektrum minősége természetesen függ a mért spektrum minőségétől. A dekonvolúciós adatok felhasználásával szimulált IR spektrumgörbe jó illeszkedés esetén ($R^2 \geq 0.995$ hibahatár felett) teljesen ráfekszik a kísérleti görbére [26–28].

A vizsgált üvegeken felvett FT-IR spektrumok a **2. ábrán** láthatók.

A felületükön erősen kristályosodó R22 és R23 üvegek esetében az esetleges szerkezeti különbségek megállapításának érdekében felvettük mind a belső (üveges), mind a külső (kristályos) fázis (R22a és R22b, illetve R23a és R23b) spektrumát (a teljes FT-IR spektrumokat bemutató **2. ábrán** csak az R22a és R23a üveges fázisok spektruma jelenik meg).



2. ábra. A vizsgált üvegek FT-IR spektruma.

A teljes spektrumokon megjelenő elnyelési sávok alapján, *dekonvolúciós analízis hiányában* a következő általános hozzárendelések tehetők: [29-31]

- 3435 cm^{-1} O–H
- 1600 cm^{-1} O–H
- 1390 cm^{-1} trigonális BO_3
- 1205 cm^{-1} $\text{B}^3\text{-O}(\text{B}^3)$ csoportok
- 1000 cm^{-1} körül (a nagy intenzitású, domináns abszorpciós sáv) a tetraéderes, lineárisan kapcsolódó BO_4 és SiO_4 egységek szimmetrikus és aszimmetrikus B–O–B; Si–O–Si; O–Si–O; B–O–Si vegyértékrezgései és deformációs rezgései
- 641 cm^{-1} tetraborát
- 778 cm^{-1} boroxol gyűrű „lélegzése”
- 460-470 cm^{-1} különálló BO_4 egységek vegyértékrezgései.

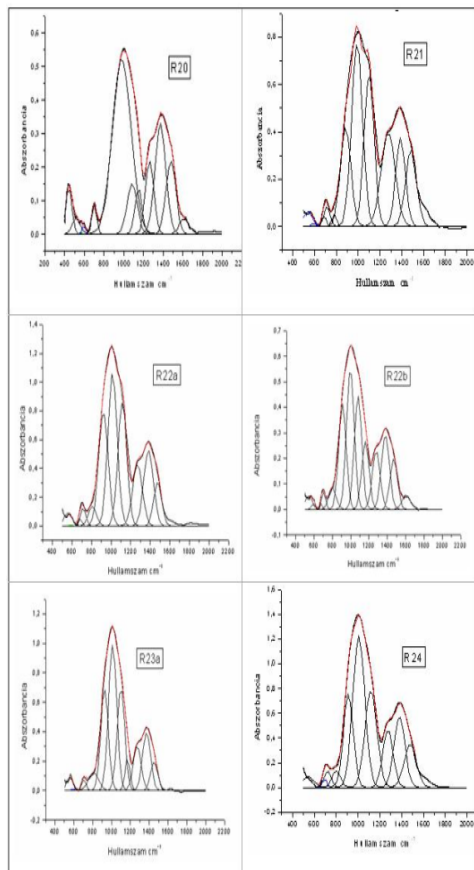
Mivel a boroszilikát és alumino-boroszilikát üvegek legfontosabb IR elnyelési spektrumtartománya a 1500–400 cm^{-1} közötti, az FT-IR spektrumok dekonvolúcióját ebben a hullámszám-tartományban végeztük el. A dekonvolúciós analízis eredményei a **3. ábrán** láthatók. A felületükön kristályosodó minták kristályos és üveges fázisának szerkezeti különbözőségéről az R22a és R22b spektrumok dekonvolúciós adatainak összehasonlításával nyerhetünk képet.

A felbontás következtében láthatóvá vált abszorpciós frekvenciákat és a megfelelő hozzárendeléseket a **3. táblázat** tartalmazza (a táblázatban csak az R22 és R23 minták üveges fázisára vonatkozó adatok jelenítettük meg).

Az 550 cm^{-1} körül minden minta spektrumában jelentkező elnyelési sáv részben a rácsszerkezet deformációs rezgéseinek, részben a vizsgált üvegek által tartalmazott FeO_4 csoportoknak (Fe^{2+}) tulajdonítható. A 690–710 cm^{-1} tartományban, illetve a 920 cm^{-1} -nél megjelenő sávok elsősorban a híd helyzetű O atomok deformációs rezgéseinek feleltethetők meg (Si–O–Si, B–O–B,

Si–O–B). 1010 cm^{-1} körül jelentkeznek a rácsban kapcsolódó SiO_4 és BO_4 egységek aszimmetrikus vegyértékrezgéseinek megfelelő sávok. Az 1270–1275, 1375–1390 és 1480 cm^{-1} körüli abszorpció főleg a különféle borátcsoportokat összekapcsoló, híd helyzetű B–O vegyértékrezgéseitől származik.

Az R22a – R22b és R23a – R23b minták spektrumfeldolgozásából származó adatokat a 4. táblázatban foglaltuk össze.



3. ábra. Az FT-IR spektrumok dekonvolúciója az 1500–400 cm^{-1} közötti tartományban (R20–R24; az R22 minta esetében az ábrán látható az R22a üveges és R22b kristályos fázis spektrumfelbontása is).

3. táblázat. Az R20–R24 üvegek FT-IR spektrumának dekonvolúciója során megjelenő abszorpciós sávok és a megfelelő hozzárendelések (ν , δ : vegyértékrezgés, deformációs rezgés, A: görbe alatti terület, a sávintenzitást jellemzi)

R20	R21	R22a	R23a	R24	Hozzárendelés
$\text{SiO}_2 < \text{B}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2 > \text{B}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2 > \text{B}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2 >> \text{B}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2 >> \text{B}_2\text{O}_3$	
$\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ 1:1	$\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ 1:1	$\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ 1:1	Fe^{3+}	Fe^{2+}	
$R^2 = 0.990$	$R^2 = 0.992$	$R^2 = 0.996$	$R^2 = 0.998$	$R^2 = 0.999$	Szilikát csoportok
cm^{-1} A	cm^{-1} A	cm^{-1} A	cm^{-1} A	cm^{-1} A	Borát csoportok
443 9,5					Si–O–Si (δ)
510 3,8					Fe^{2+}
571 0,4	540 6,3	560 9,1	555 7,8	545 10,7	gyűrűs szerk
	689 2,1	685 2,2	686 0,3	694 3,2	
703 5,5	714 5,9	712 8,7	707 4,2	721 11,4	B–O–B (ν, δ)
	781 2,8	807 13,9	810 17,1	801 13,0	Si–O–[NB] (δ)
					boroxol
930 66,5	885 50,1	920 96,3	927 69,2	912 86,2	Si–O–[NB] Q0
1034 49,3	990 97,0	1014 125,4	1012 105,9	1008 169,0	Si–O–[NB]
1127 32,1	1100 73,3	1115 97,2	1100 70,3	1120 107,3	Si–O–[NB]
			1169 14,6		Si–O–[NB] Q3
1270 31,0	1275 64,3	1270 53,4	1273 32,0	1275 55,3	B ³⁺ –O(B ³⁺) (ν)
1381 39,5	1389 41,9	1382 64,3	1373 43,0	1381 72,1	B ³⁺ –O(B ³⁺) (ν)
1482 26,3	1486 40,5	1475 30,8	1453 18,5	1480 48,5	B ³⁺ –O(B ³⁺) (ν)

4. táblázat. Hasonlóságok és különbségek az R22 és R23 minták üveges és kristályos fázisának IR elnyelése esetében (A arányos a sávintenzitással)

R22a		R22b		R23a		R23b	
belső, üveges	külső, kristályos	belső, üveges	külső, kristályos	belső, üveges	külső, kristályos	belső, üveges	külső, kristályos
$\text{SiO}_2 >> \text{B}_2\text{O}_3$				$\text{SiO}_2 >> \text{B}_2\text{O}_3$			
$\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} = 1:1$				Fe^{3+}			
cm^{-1}	A	cm^{-1}	A	cm^{-1}	A	cm^{-1}	A
560	9,1	540	5,2	555	7,8	564	1,3
592	0,2	591	1,0	590	0,5	580	3,0
685	2,2	680	0,7	686	0,3	698	0,5
712	8,7	703	3,7	707	4,2	705	3,2
807	13,9	800	8,7	810	17,1	778	7,0
920	96,3	910	41,6	927	69,2	907	62,0
1014	125,4	996	57,7	1012	105,9	1011	115,3
1115	97,2	1080	45,5	1100	70,3	1123	66,0
		1160	26,8	1169	14,6		
1270	53,4	1278	24,4	1273	32,0	1277	25,6
1382	64,3	1379	32,0	1373	43,0	1374	38,6
1475	30,8	1470	19,9	1453	18,5	1457	17,5
		1604	6,3				
$R^2 = 0.996$		$R^2 = 0.998$		$R^2 = 0.998$		$R^2 = 0.999$	

Mint a 4. táblázat adataiból kitűnik, az azonos elemi összetételű, de eltérő rendezettségű szerkezettel rendelkező fázisok IR spektrumában a jelentősebb elnyelési sávok gyakorlatilag azonos frekvenciáknál (vagy csak kissé eltolódva) jelentkeznek, a szer-

kezeti különbségek következtében azonban a sávintenzitások elég nagymértékben különbözhetnek. Ennek pontosabb jellemzésére a röntgen-pordiffrakciós adatok (mikroszerkezeti szempontból való) feldolgozása adhat lehetőséget.

2.2.3. Röntgen pordiffraktometria és optikai mikroszkópia

2.2.3.1. Kísérleti körülmények

Az egyenletes vastagságú vékony rétegben a mintatartó felületére rögzített, keményacél golyósmalomban finom porrá őrölt minták XRD vizsgálatához standard Bruker D8 Advance diffraktométert használtunk, a következő műszaki paraméterek mellett: monokromatikus koherens Cu-K α beeső sugárnyaláb, mérési tartomány: $2\theta = 5\text{--}90^\circ$, $\Delta 2\theta = 0.01^\circ$, sugárforrás: 45 kV-on 45 mA árammal fűtött Cu anódos röntgeneső, Ni monokromátor, Soller rések, spektráltiszta $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ belső standard. A detektálható kristályfázisok meghatározása a MATCH! pordiffrakciós fázisazonosító programmal történt, az IUCr/COD/AMCSD referencia adatbázis adatainak felhasználásával [32].

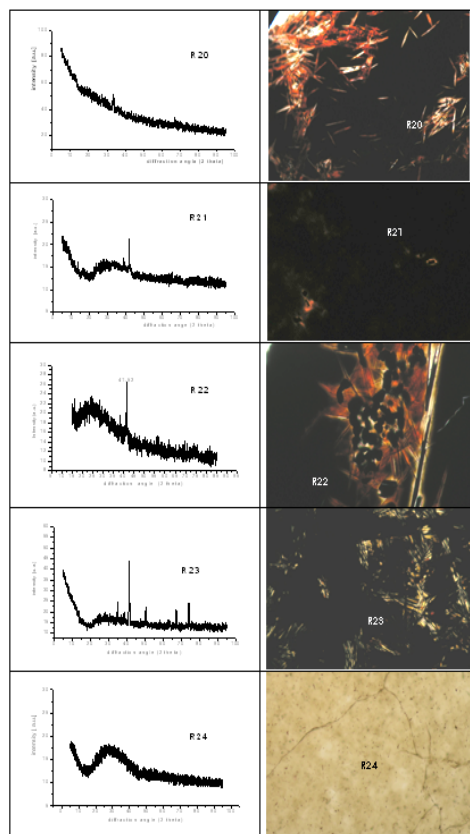
A minták 30 μm vastagságú vékonycsiszolatáról 100 \times , 200 \times és 400 \times nagyítással készült mikroszkópos képeket digitális kamerával ellátott Olympus BX 41 típusú mikroszkóppal vettük fel, transzmissziós üzemmódban, polarizáció nélkül.

2.2.2.1. Eredmények

Az R20–R24 mintán felvett röntgen-diffraktogramokat és az ezekhez társított mikrofotókat a 4. ábrán mutatjuk be, a kivált kristályos fázisokra vonatkozó XRD adatokat az 5. táblázatban foglaltuk össze. R22 és R23 esetében mindkét helyen csak az üveges fázisra vonatkozó eredményeket jelenítettük meg.

A mikrofelvetelek alapján a vizsgált üvegek mindegyike kristályosodik (legnagyobb mértékben a kiinduló oxidkeveréké-

ben kizárólag Fe $_2$ O $_3$ adalékot tartalmazó R23, legkevésbé a FeO adalékolt R24). A kristályos fázis XRD módszerrel azonosított fő komponense a túszerű kristályokként megjelenő hematit. A kutatás által célzott magnetitet nagyobb mennyiségben csak az R22 mintában detektáltuk. Az R24 minta üveges szerkezetében a diffraktogramon meg sem jelenő, egyenletes eloszlású (egyelőre azonosítatlan) nanokristályos fázis mellett feltehetően egy láncsilikát látható.



4. ábra. Az üvegek röntgendiffraktogramja és 200 \times nagyítású mikrofotója

Az optikai mikroszkópos vizsgálat eredményei megerősítik, jól kiegészítik a röntgendiffrakciós adatokat.

Diffraktogramja alapján az R20 minta csaknem teljesen üveges, alig kristályoso-

dott, az azonosítható kristályos fázis a tűszerű krisztallitokként megjelenő kvarc, kvarcit.

Az R21 szerkezete csaknem teljesen rendezetlen, a jellegzetes üveges fázis jól láthatóan domináns. A kiinduló oxidkeverék összetétele közel áll az R20 mintáéhoz, a SiO₂ mennyiségének a B₂O₃ számlájára való kismértékű növelése következtében azonban az olvadék dermedése során kristályos fáziselválás lép fel. Mint az optikai mikroszkópos vizsgálat mutatja, a kivált hematit koncentrációja nem túl jelentős, krisztallitmérete viszonylag nagy.

Az. R22 minta az előbbi mintáknál valamivel kristályosabb. A minta összetételében a B₂O₃ hátrányára tovább növelve a SiO₂ mennyiséget, a hematit mellett kristályos fázisként valamennyivel jelentősebb mennyiségben megjelenik a magnetit. A krisztallitok mérete ez esetben is túl nagy. A viszonylag zajos diffraktogram oka valószínűleg a méréshez használt minta szűkös mennyisége.

5. táblázat. Az R20-R24 minták XRD adatai

Minta	2θ (fok)	d (Å)	I (a.u.)	Azonosított ásványfázis
R20	33.42	3.11	–	kvarc (SiO ₂)
	67.22	1.62	–	
R21	41.73	2.51	–	magnetit (Fe ²⁺ Fe ₂ ³⁺ O ₄)
	38.75	2.70	–	hematit (α-Fe ₂ O ₃)
R22	38.36	2.72	19	hematit
	41.52	2.52	27	magnetit (Fe ²⁺ Fe ₂ ³⁺ O ₄)
	73.85	1.49	14	magnetit (Fe ₃ O ₄)
R23	35.00	2.98	25	magnetit
	38.75	2.70	19	hematit
	41.35	2.53	40	magnetit
	50.40	2.10	22	magnetit
	62.80	1.72	16	magnetit
	63.70	1.70	15	magnetit
	67.15	1.62	20	kvarc
	74.10	1.48	22	magnetit
R24	a diffraktogramon kristályos fázis nem detektálható			

Az R23 minta kiinduló oxidkeveréke adalékként csak Fe(III)-oxidot tartalmazott. Az olvasztás körülményei között az olvasztási hőmérsékleten beálló redox egyensúlynak megfelelően a Fe³⁺ csaknem felerészben redukálódott. A keletkezett, erősen kristályos üveg domináns kristályfázisa a magnetit, mellette kevés hematittal.

Mikrofontói alapján az R24 minta nanokristályos, diffraktogramja alapján azonban tisztán üveges szerkezetű. Az eltérés magyarázata a krisztallitok nagyon kis átlagos mérete és alacsony koncentrációszintje (az XRD mérések érzékenysége 1...3 %). A kristályos fázis összetételéről gyelőre nincsenek adataink.

2. Következtetések

Az oxidüvegek esetében az időtállóságot, a gyakorlatban való alkalmazhatóságot elsősorban a szerkezeti, termikus és hidrolitikus stabilitás határozza meg. A felsorolt jellemzők szoros összefüggésben vannak az üvegösszetétel és üvegszerkezet homogeniségével és a kristályosodási hajlammal. A mágneses üvegek esetében emellett elsődlegesen fontos az üvegmátrixban kiváló, a mágneses tulajdonságokat biztosító krisztallitok egyenletes eloszlása és átlagos mérete. Ez utóbbira nézve meghatározó lehet az üveghez adalékolt átmeneti fémek oxidációs állapota, amely a fémionok koordinációs környezete révén közvetlenül befolyásolja a szerkezetet és a kristálykiválást [33,34]. A jelen esetben az üvegszerkezet jelentősen függ az üveg összetételében levő vas oxidációs állapotától és az ezáltal meghatározott lokális koordinációtól.

Az itt bemutatott mérési eredmények alapján megállapítható, hogy a dolgozatban tárgyalt üvegek szerkezeti és kristályosodási jellemzőinek változása többnyire az elvárt módon követi a szakirodalmi adatoknak megfelelő trendet.

A mágneses szuszceptibilitás adatok alapján megállapítható ugyanakkor, hogy az olvasztás során beálló Fe(II)-Fe(III) egyensúlyt nem csak a Fe koncentráció és a kezdeti $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ arány, hanem a fő rácsképző oxidok (SiO_2 , B_2O_3) kezdeti mennyiségének aránya is erősen befolyásolja.

Az FT-IR és az optikai mikroszkópos vizsgálat által is alátámasztott XRD adatok szerint a kiinduló oxidösszetétel változásának befolyása az üvegek devitrifikációjára, lokális szerkezetére (és általában véve a szerkezeti rendezettségre) általában megfelel az irodalmi adatok alapján várhatónak [35–37].

Szakirodalmi hivatkozások

- [1] Divya, P.V., Kumar, V.: *Crystallization Studies and Properties of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ in Borosilicate Glass*. Journal of the American Ceramic Society, 90(2), 2007, 472–476.
- [2] Kumar, D. és mások: *Preparation and Dielectric Characterization of Ferroelectric $(\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ Glass Ceramics Doped with La_2O_3* , Applied Physics Letters, 89(11), 2006, 12908–12910.
- [3] Yadav, A. és mások: *Crystallization Kinematics and Dielectric Behavior of $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ Borosilicate Glass Ceramics*. New Journal of Glass and Ceramics, 2(3), 2012, 126–131.
- [4] Senthil Murugan, G. és mások: *Nonlinear-optic and ferroelectric behavior of lithium borate–strontium bismuth tantalate glass–ceramic composite*. Applied Physics Letters, 78(25), 2001, 4019–4021.
- [5] Yao, K. és mások: *Effects of glass elements on the structural evolution of in situ grown ferroelectric perovskite crystals in sol-gel derived glass-ceramics*. Journal of materials research, 12(4), 1997, 1131–1140.
- [6] Kaewkhao, J. és mások: *Structural and magnetic properties of glass doped with iron oxide*. Journal of Physics: Conference Series 266(1), 2011, 012012, 5 pp.
- [7] Abdel-Hameed, S.A. és mások: *Preparation and Characterization of Magnetic Glass Ceramics Derived from Iron Oxides Bearing Rolling Mill Scales Wastes*. Nano Research & Applications, 1(6), 2015, 1–11.
- [8] Malakhovskii, A.V. és mások: *Magnetic and magneto-optical properties of oxide glasses containing Pr^{3+} , Dy^{3+} and Nd^{3+} ions*. Journal of magnetism and magnetic materials, 263(1), 2003, 161–172.
- [9] Pop, L. és mások: *Magnetic Behaviour of Some Oxide Glasses Doped With Rare Earth Ions*. In *AIP Conference Proceedings*, S. Ali Cetin and I. Hikmet eds., 899(1), 2007, 591.
- [10] Haro-González, P. és mások: *Characterization of Er^{3+} and Nd^{3+} doped Strontium Barium Niobate glass ceramic as temperature sensors*. Optical Materials 33(5), 2011, 742–745.
- [11] Singh, D. és mások: *Optical and structural properties of $\text{ZnO-PbO-B}_2\text{O}_3$ and $\text{ZnO-PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses*. Journal of Physics: Condensed Matter, 20(7), 2008, 075228, 6 pp.
- [12] Balu, L. és mások: *Effect of ZnO on Physical, Structural and Mechanical Properties of $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{ZnO}$ Glasses*, IOSR Journal of Applied Physics, 8(6), 2016, 140–146.
- [13] Bahra, N.H. és mások: *Effect of Different Concentrations of Doped Rare Earth Element on Borate–Silica Oxide Glass Structure*. Journal of Optoelectronics and Biomedical Materials, 7(2), 2015, 47–52.
- [14] Sasmal, N. és mások: *Influence of Ce, Nd, Sm and Gd oxides on the properties of alkaline-earth borosilicate glass sealant*. Journal of Asian Ceramic Societies, 4(1), 2016, 29–38.
- [15] Coey, J.M.D. és mások: *Introduction to magnetic oxides*. In *Functional Metal Oxides: New Science and Novel Applications*, Ogale, S.B., Venkatesan, T.V., Blamire, M.G., Eds., Wiley-VCH Publ., 2013, 1–49.
- [16] Schüppel, W. és mások: *Magnetic Oxide Particles Prepared by Glass Crystallization. In Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers*. In *Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers*, Häfeli, U., Schütt, W., Teller, J., Zborowski, M., Eds., Springer US, 1997, 109–115.
- [17] Edelman, I. Kliava, J.: *Oxide glasses with magnetic nanoparticles: transparent magnets (Faraday rotation and electron magnetic resonance studies)*. physica status solidi (b), 246(10), 2009, 2216–2231.

- [18] Winterstein, A. és mások: *Magnetic and magneto-optical quenching in (Mn^{2+} , Sr^{2+}) metaphosphate glasses*. Optical Materials Express, 3(2), 2013, 184–193.
- [19] Romero-Perez, M. és mások: "Magnetic properties of glasses with high iron oxide content", *Materials research bulletin*, 36(7), 2001, 1513–1520.
- [20] Atkins, P. de Paula, J.: *Mechanical, electrical and magnetic properties of solids*, , *Magnetic properties*, In *Atkins' Physical Chemistry*, 10th Ed., Oxford University Press, 2014, 768–771.
- [21] Preuss, K.: *How do we measure magnetic properties? Instrumentation and techniques*. [http://www.chemistry.uoguelph.ca/educmat/chm710/, 7.4.](http://www.chemistry.uoguelph.ca/educmat/chm710/,7.4.), 2015, 6pp.
- [22] https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/elmat_en/kap_4/advanced/t4_1_3.html.
- [23] Zhang, P. és mások: *Magnetic properties of FeO: a DFT+DMFT study*, In *APS March Meeting 2014*, Abstract #G54.014, 2014APS.MARG54014Z.
- [24] <https://magwiki.wikispaces.com/Maghemite>
- [25] <https://magwiki.wikispaces.com/Magnetite>
- [26] Griffiths, P.R. és mások: *Curve Fitting and Fourier Self-Deconvolution for the Quantitative Representation of Complex Spectra*. In *Computer-enhanced Analytical Spectroscopy*, Meuzelaar, H.L.C., Isenhour, T.L., Eds., Plenum Press: New York, 1989, 29–54.
- [27] Barth, A.: *Fine-structure enhancement — assessment of a simple method to resolve overlapping bands in spectra*. *Spectrochimica Acta A* 56(6), 2000, 1223–1232.
- [28] Gautam, C. és mások: *A Review on Infrared Spectroscopy of Borate Glasses with Effects of Different Additives*. ISRN Ceramics, 2012, Article ID 428497, 17 pp.
- [29] Yahya, G.A.: *Studies on Some Lithium-Borate Glasses Containing Iron and Copper*. *Turkish Journal of Physics*, 27, 2003, 255–262.
- [30] Silim, H.A.: *Composition Effect on Some Physical Properties and FTIR Spectra of Alumino-Borate Glasses Containing Lithium, Sodium, Potassium and Barium Oxides*. *Egyptian Journal of Solids*, 29(2), 2006, 293–302.
- [31] Azooz, M.A. és mások: *Characterization of bioactivity in transition metal doped-borosilicate glasses by infrared reflection and dielectric studies*. *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, 46(12), 2008, 880–888.
- [32] <http://www.crystalimpact.com/match/>.
- [33] Rose, P.B. és mások: *Crystallisation within simulated high level waste borosilicate glass*. In *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXVIII*, Hanchar, J.M., Stroes-Gascoyne, S., Browning, L., Eds., Materials Research Society Symposia Proceedings, Vol. 824, MRS Warrendale PA, USA, 2004, 321–326.
- [34] Mishra, R.K. és mások: *Structural aspects of barium borosilicate glasses containing thorium and uranium oxides*. *Nuclear Materials*, 359(12), 2006, 132–138.
- [35] Sandu, V. és mások: *Nanostructured Ferrite Formation in Borosilicate Glass*. In *Multi-Functional Materials and Structures II*, Yin, Y., Wang, X., Eds., Trans Tech Publications, Switzerland, Advanced Materials Research Vol. 79–82, 2009, 445–448.
- [36] Harizanova, R. és mások: *Phase Separation and Crystallisation in High Iron Containing Borosilicate Glasses*. In *Functional Properties of Nanostructured Materials*, R. Kassing, P. Petkov, W. Kulisch, C. Popov, Eds., Springer, Dordrecht, Nato Science Series, Vol. 223, 2006, 169–172.
- [37] Harizanova, R. és mások: *Microstructures formed during devitrification of $Na_2O.Al_2O_3.B_2O_3.SiO_2.Fe_2O_3$ glasses*. *Journal of Materials Science*, 45(5), 2010, 1350–1353.