

## СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОРИСТОГО НАТРИЕВО-БОРОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА

*In the article carried out investigations of the structure of the porous glass by electron microscopy and IR-spectroscopy.*

Исследование структурных особенностей новых керамических и стеклообразных материалов и установление связи «структура – свойство» – одна из важнейших задач современной физики и материаловедения. Разработка технологии получения оксидных материалов с заранее заданными свойствами требует их всестороннего изучения.

Боросиликатные системы, содержащие катионы щелочных и щелочноземельных металлов, характеризуются широкой областью ликвации (фазовой дифференциации). На основе боросиликатных систем можно получить стекломатериалы с эффектом глушения, пористых стекол, которые используются в качестве базовой матрицы для создания композитных материалов с заданными свойствами [1].

Пористое стекло часто применяется при фильтрации и разделении различных соединений. Открытая система ячеек позволяет пропускать на выборочной основе только вещества, размер частиц которых меньше микроскопических пор.

Цель данной работы – исследование структуры пористого стекла, полученного на основе трехкомпонентного натриево-боросиликатного стекла.

Натриево-боросиликатное стекло может быть представлено как перколирующая структура из нескольких взаимопроникающих фаз: чистого оксида кремния с некоторой примесью оксида бора, бората натрия и силиката натрия. После вытравливания химически нестойких двух последних фаз образуются микроскопические поры. Поры в стеклах соединяются между собой и достаточно однородны по размерам. Пористое стекло механически жесткое и прочное, химически инертное.

От выбора процентного соотношения исходных компонентов натриево-боросиликатного стекла, температуры и длительности термической обработки зависят размеры пор и плотность их распределения в получаемом пористом стекле. Таким образом, можно получить аморфные матрицы с характерной только для них областью применения [5].

Для исследований было получено трехкомпонентное стекло системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . Сырьевыми материалами для приготовления шихты служили кремнезем ( $\text{SiO}_2$ ), борный ангидрид ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) и кальцинированная сода ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

С целью изучения фазового превращения в трехкомпонентном стекле системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  проведен его отжиг при температуре  $560^\circ\text{C}$ .

В случае отжига образца трехкомпонентного стекла в спектре наблюдается постепенное смещение полос поглощения, ответственных за колебания мостиковых связей В-О-В при  $1384,9\text{ см}^{-1}$  и  $925,2\text{ см}^{-1}$ , а также Si-O-Si при  $1092,1\text{ см}^{-1}$  и  $470,8\text{ см}^{-1}$ , в сторону основных полос колебаний относящихся к кристаллическим веществам. Также отмечается уменьшение интенсивности полос поглощения с частотами  $800\text{ см}^{-1}$  и  $672,1\text{ см}^{-1}$ , ответственных за колебания мостиков Si-O-B.

Результаты исследования приведены в таблице.

### Отжиг образца трехкомпонентного стекла при $560^\circ\text{C}$

Литературные данные для $\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{SiO}_2$ v, $\text{см}^{-1}$	Экспериментальные данные v, $\text{см}^{-1}$	Отнесение полос	Смещение частот $\Delta v$ , $\text{см}^{-1}$
---	--	-----------------	---

1370	1384,9	B-O-B	14,9
1110	1092,1	Si-O-Si	17,9
950	925,2	B-O-B	24,8
810	800,0	Si-O-B	10,0
700	672,1	Si-O-B	27,9
480	470,8	Si-O-Si	9,2

Постепенное смещение частот полос поглощения в сторону основных полос колебаний, относящихся к кристаллическим веществам, свидетельствует о постепенном образовании постоянного угла между мостиковыми связями Si-O-Si и B-O-B, а значит – о постепенном образовании более прочных мостиковых связей. Уменьшение интенсивности полос поглощения, характерных для связи Si-O-B, говорит о постепенном уменьшении количества компонентов, образующих данный вид связи и переходящих в более устойчивые обособленные друг от друга мостиковые связи Si-O-Si и B-O-B. Таким образом, в трехкомпонентном стекле системы Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> при отжиге завершается процесс постепенного фазового разделения компонентов стекла на кремнеземную фазу с малой примесью оксида бора и оксида натрия, а также на натриево-боратную фазу – с некоторым содержанием оксида кремния. Объемное содержание обеих фаз таково, что они образуют непрерывные, пронизывающие друг друга структуры, что и обуславливает возможность получения пористого продукта после соответствующей химической обработки [2-5].

В результате исследования образца стекла системы Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, полученного после его травления соляной кислотой (HCl), на спектрофотометре Perkin Elmer Spectrum One, была построена спектральная кривая зависимости коэффициента пропускания (T) от частоты (ν), характерная для данного образца стекла (рис. 1).

В случае травления соляной кислотой трехкомпонентного стекла в спектре экспериментального образца (рис. 1) наблюдается смещение полос поглощения, ответственных за колебания мостиковых связей B-O-B при 940,5 см<sup>-1</sup>, а также Si-O-B – при 705,2 см<sup>-1</sup> в сторону основных полос колебаний относящихся к кристаллическим веществам. Отмечается также резкое уменьшение интенсивности полос поглощения с частотами 1384,9 см<sup>-1</sup> и 705,2 см<sup>-1</sup>, ответственных за колебания мостиков B-O-B и Si-O-B.

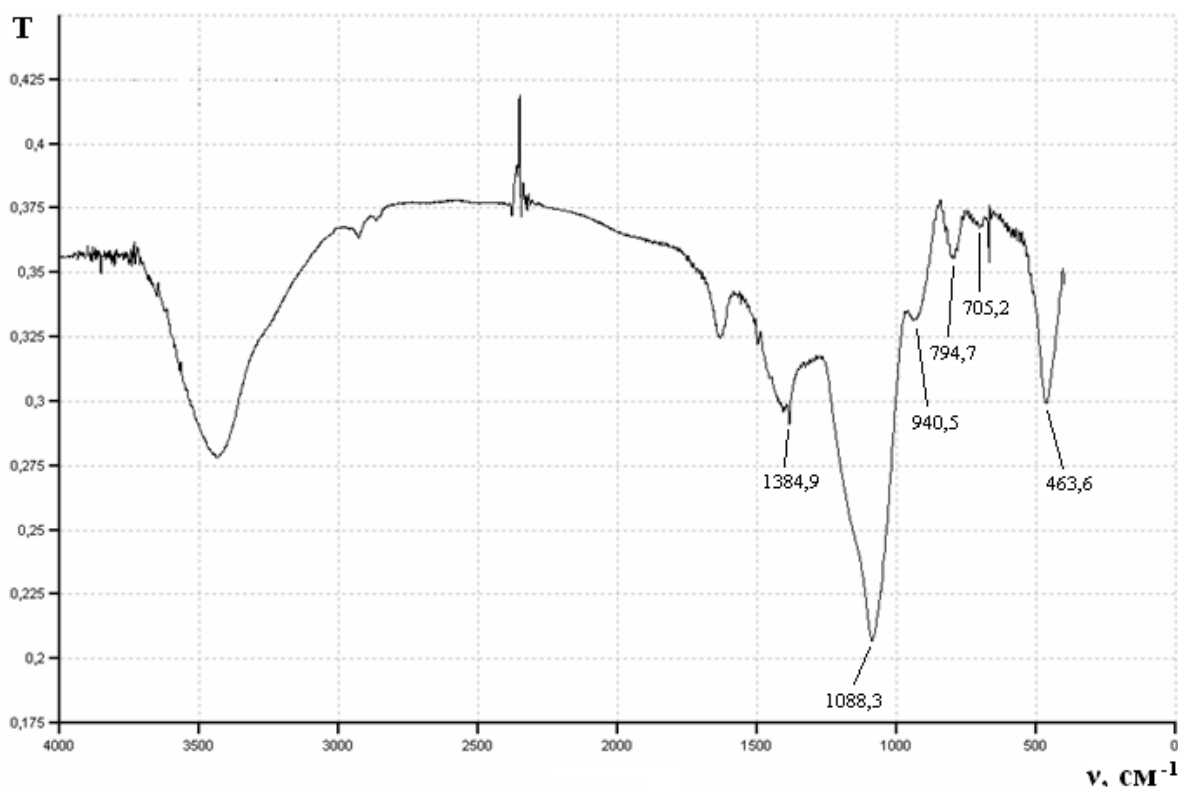


Рис. 1. ИК-спектр пропускания трехкомпонентного стекла после травления кислотой при 180°C.

Смещение частот полос поглощения в сторону основных полос колебаний, относящихся к кристаллическим веществам свидетельствует о постепенном образовании постоянного угла между мостиковыми связями Si-O-B и B-O-B, а следовательно – об образовании более прочных мостиковых связей. Резкое уменьшение интенсивности полос поглощения, характерных для связи Si-O-B и B-O-B, свидетельствует об уменьшении количества компонентов, образующих данный вид связи и переходящих в раствор соляной кислоты, так как они химически неустойчивы к действию кислоты. Таким образом, в трехкомпонентном стекле системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  после его отжига и последующего травления кислотой идет процесс образования на месте натриево-боратной фазы полостей в виде пор, которые пронизывают структуру стекла [2-4].

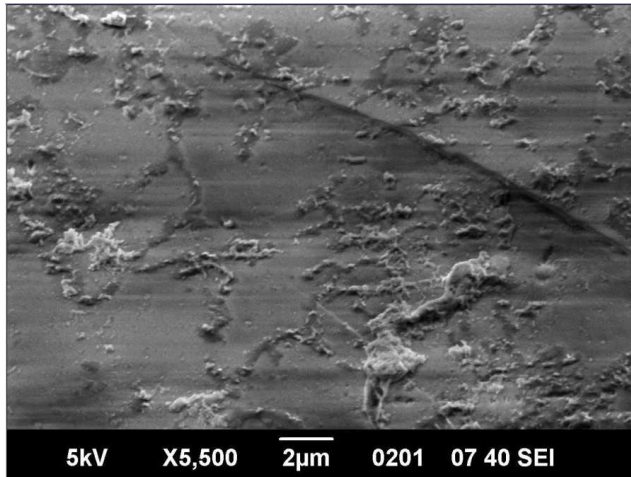
Полученные образцы отожженного трехкомпонентного стекла системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  и образцы, полученные после травления соляной кислотой (HCl), также были исследованы с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6390.

По результатам съемки РЭМ на фотографии образца отожженного трехкомпонентного стекла (рис. 2) можно наблюдать образование включений произвольной формы, характеризующих процесс фазового разделения компонентов стекла на кремнеземную и натриево-боратную фазу.

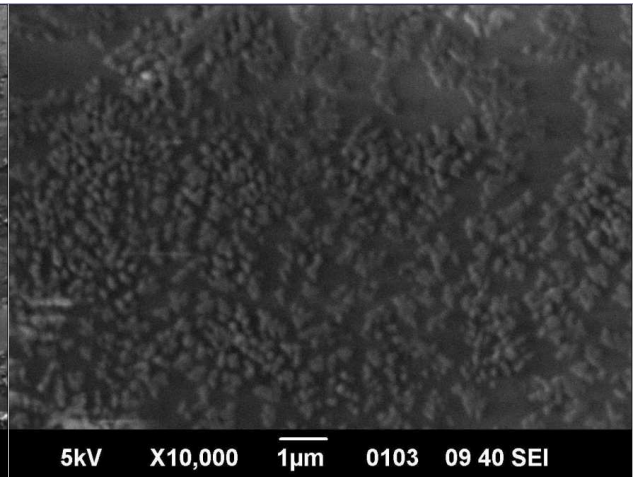
На фотографии образца стекла, полученного после его отжига и последующего травления соляной кислотой (рис. 3), хорошо видно образование на месте натриево-боратной фазы полостей, представляющих собой поры, пронизывающие структуру стекла.

По полученной фотографии (рис. 3) была проведена приблизительная оценка размеров пор, которые изменяются в широком диапазоне от 0,2 мкм до 3 мкм, что можно объяснить неоднородностью структуры.

Исходя из экспериментальных данных, полученных методами ИК-спектроскопии и РЭМ, можно сделать следующие выводы. Установлено, что в стекле системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  при



*Рис. 2.* Изображение образца стекла после отжига.



*Рис. 3.* Изображение образца стекла после травления соляной кислотой.

отжиге происходит процесс постепенного фазового разделения его компонентов, после отжига и травления соляной кислотой – процесс образования полостей, представляющих собой поры.

- 
1. Тюрнина Н.Г. Термодинамические свойства силикатных стекол и расплавов II. Система SrO–SiO<sub>2</sub> // СПб.: ЖОХ. – 2006. – Т. 76, вып. 12. – С. 1966-1973.
  2. Боков Н.А. Динамика неравновесных структур в интервале стеклования оксидных стекол по данным метода рассеяния света. – СПб.: Изд-во ИХС, 2008. – 30 с.
  3. Хоник В.А. Стекла: структура и структурные превращения // Соросовский образовательный журнал. – 2001. – Вып. 3. – С. 95-102.
  4. Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. – М.: Наука, 1984. – 384 с.
  5. Вензель А.А. Пористые стекла: процесс формирования, структура и некоторые свойства – СПб.: Наука, 1998. – 189 с.