

УДК 538.913

И.А. Голубева, О.В. Зотова

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ТРЕХКОМПОНЕНТНОМ СТЕКЛЕ
В РЕЗУЛЬТАТЕ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ОТЖИГА**

Исследовано изменение структуры стекла при различных температурных значениях отжига. Методами ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа и оптической микроскопии проведен анализ динамики образования кристаллической фазы в трехкомпонентном стекле системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

Ключевые слова: стекло, пористая структура, мостиковые связи, рентгеноструктурный анализ, ИК-спектроскопия.

**THE STUDY OF PHASE TRANSFORMATIONS IN TERNARY GLASS
AS A RESULT OF ISOTHERMAL ANNEALING**

The change in the glass structure at different temperature values of annealing has been studied. Using IR spectroscopy, X-ray phase analysis and optical microscopy, the dynamics of the crystalline phase formation in ternary glass of $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system has been analyzed.

Key words: glass, porous structure, bridge connections, X-ray diffraction analysis, IR spectroscopy.

Повышенный научный и практический интерес к неоднородным силикатным и керамическим материалам во многом связан с решением задач по созданию твердотельных материалов нового поколения, обладающих особыми физико-механическими и диэлектрическими свойствами. При разработке технологии получения оксидных материалов с прогнозируемыми свойствами необходимо всестороннее изучение их физико-химических и термодинамических свойств, так как установление связи «структура – свойство» является одной из важнейших задач физического материаловедения. На основе боросиликатных систем возможно получение пористых стекол, которые используются в качестве базовой матрицы композитных материалов, обладающих определенными свойствами [1].

Пористое кварцевое стекло может быть представлено как перколирующая структура двух взаимопроникающих фаз – твердой и пористой решеток. Распределение пор достаточно однородно, поры могут соединяться между собой, образуя пористую структуру. Пористое стекло может быть представлено в стандартной форме в виде цилиндра (трубки, стержни), листа, тонкой пленки (в качестве подложки) и др.[2] Оно механически жесткое и прочное, не образует пыли, не шелушится и химически инертно. Часто его используют для фильтрации и разделения различных соединений. Открытая система ячеек позволяет пропускать на выборочной основе те вещества, для которых размер частиц меньше, чем микроскопические поры. Пористое стекло также используется в атомной энергетике для хранения радиоактивных отходов, в интегральной оптике для управления световым сигналом [3].

Определение величины вкладов флуктуаций различной природы, вносимых в интегральную интенсивность рассеянного света, и выяснение их поведения в процессе стеклования расплава необходимы для практической разработки новых сред и для создания оптических устройств, используе-

мых в оптических линиях связи. В данной работе исследовались изменения структуры трехкомпонентного стекла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при изотермическом отжиге.

Для исследования фазового превращения в трехкомпонентном стекле системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ проводился отжиг при температуре 560°C с последующим спектроскопическим и микроскопическим анализом полученного образца стекла.

При изотермической релаксации изменяются плотность стекла, его вязкость, удельное сопротивление, причем по достижении какого-то определенного для каждой температуры времени структура стекла становится «равновесной» для нее, что проявляется в достижении постоянного уровня свойств. Это обуславливает двоякую роль отжига стекла – ослабление или снятие напряжений и изменение его свойств [4].

В результате исследования образца стекла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ на спектрофотометре Perkin Elmer Spectrum One были построены спектральные кривые зависимости коэффициента пропускания (Т) от частоты (ν), характерные для каждого отожженного образца стекла (рис. 1, 2).

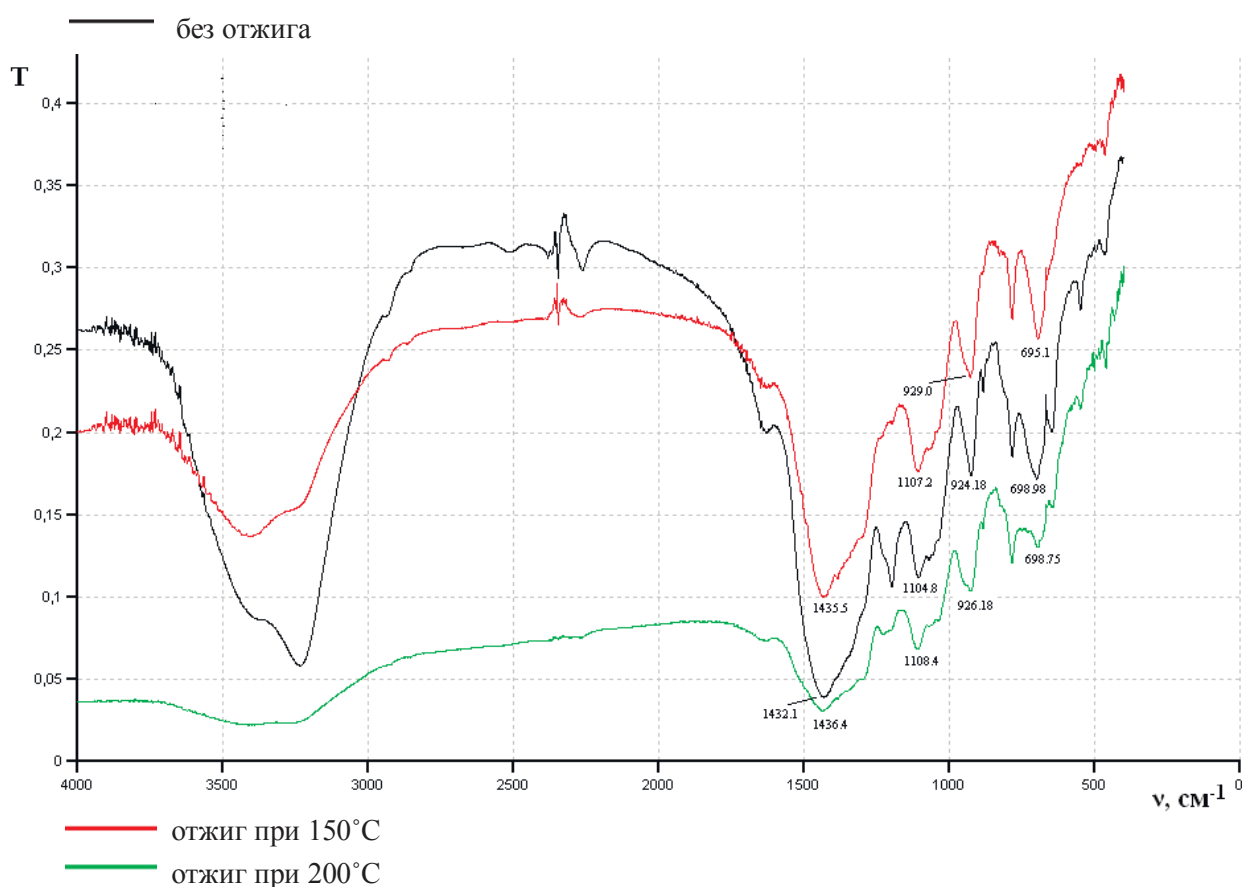


Рис. 1. ИК-спектры пропускания трехкомпонентного стекла.

Как видно из рис. 2, в спектре неотожженного трехкомпонентного стекла присутствуют полосы, ответственные за колебания мостиков $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ при 1104.8 cm^{-1} , и полосы при 1432.1 , 924.18 cm^{-1} и 698.98 cm^{-1} . При этом частота основной полосы колебаний $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ (1110 cm^{-1}) несколько смещается в низкочастотную область (1104.8 cm^{-1}), что является следствием внедрения атомов бора в решетку SiO_2 . Такое смещение вызвано уменьшением угла $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$. Полосы при 1432.1 cm^{-1} и 924.18 cm^{-1} соответствуют колебаниям мостиковой связи $\text{B}-\text{O}-\text{B}$, которые также смещены в низкочастотную область по сравнению с частотами основных полос (1450 cm^{-1} и 950 cm^{-1}). Появление слабой широкой полосы при 698.98 cm^{-1} связано с суммарными деформационными колебаниями мостиков тригонально и тетраэдрически координированных атомов бора, присутствующих в структуре боросиликата.

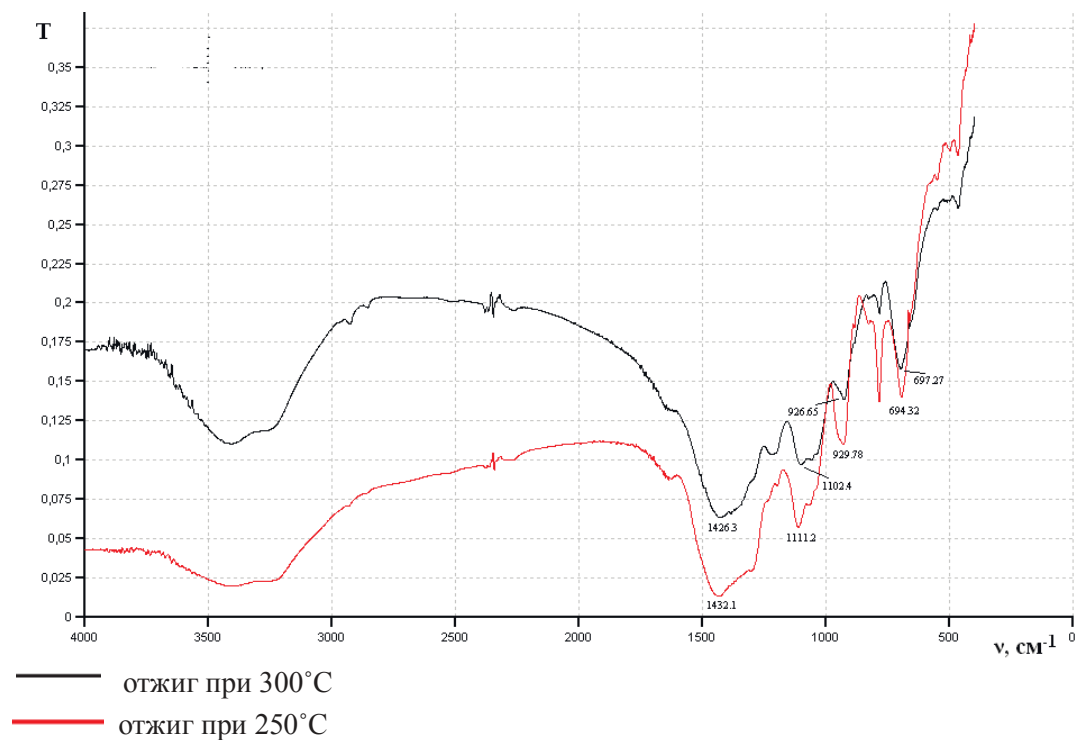


Рис. 2. ИК-спектры пропускания трехкомпонентного стекла.

Четко просматривается зависимость между интенсивностями полос 1432.1, 924.18 и 698.98 см^{-1} и концентрацией борного ангидрида: с увеличением содержания B_2O_3 интенсивность полос увеличивается, что позволяет говорить о полученном продукте как об индивидуальном соединении, а не механической смеси оксидов Si и B. Полосу же при 698.98 см^{-1} , вероятно, можно считать ответственной за колебания мостиков Si-O-B.

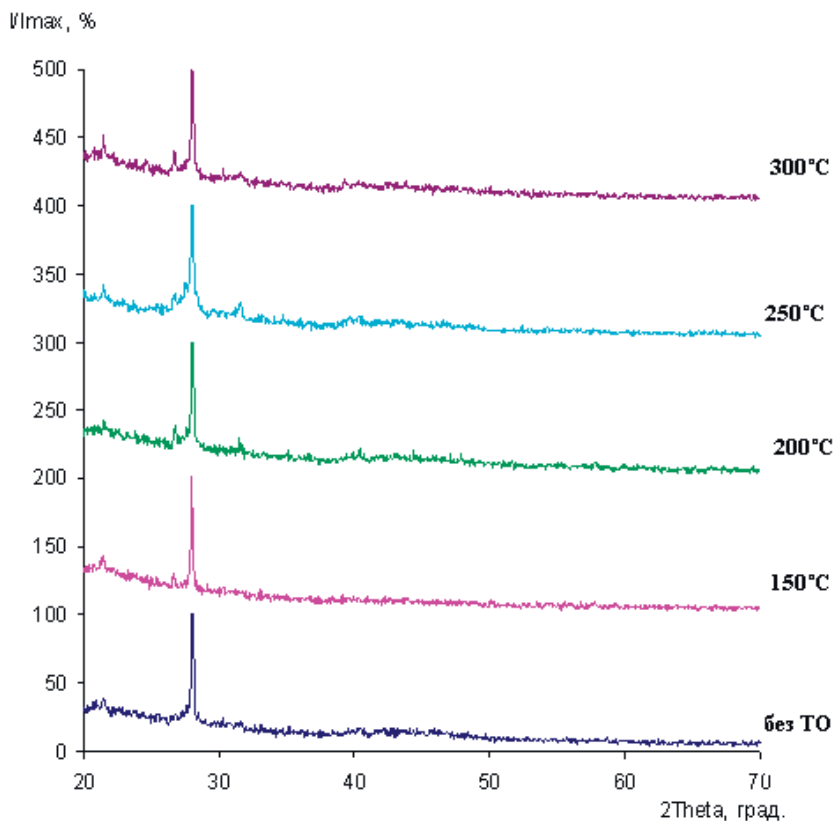


Рис. 3. Рентгенограммы отожженных образцов стекол.

В случае отжига образцов стекла с увеличением температуры в спектрах (рис. 2, 3) наблюдается постепенное смещение полос, ответственных за колебания мостиков Si-O-Si и Si-O-B, в сторону основных полос колебаний, относящихся к кристаллическим веществам. При достижении максимальных температур отжига происходит практически полное совпадение этих полос, что свидетельствует об образовании постоянного угла между данными видами мостиковых связей.

Постепенное смещение частот полос поглощения и последующее их практически совпадение с частотами основных полос колебаний, относящихся к кристаллическим веществам, говорит о постепенном образовании постоянного угла между мостиковыми связями Si-O-Si и Si-O-B, что свидетельствует о постепенном установлении дальнего порядка, характерного для данного вида вещества. Так как мостиковые связи Si-O-Si и Si-O-B в большей степени относятся к оксиду кремния SiO₂, то можно сделать вывод, что в трехкомпонентном стекле системы Na₂O-B₂O₃-SiO₂ при нагревании происходит постепенное образование кристаллической фазы, относящейся к оксиду кремния.

Дальнейшие исследования полученных образцов отожженного трехкомпонентного стекла системы Na₂O-B₂O₃-SiO₂ проводились методом рентгенофазового анализа (РСА) на предмет выявления и установления принадлежности образовавшейся в стекле кристаллической фазы вещества.

Результаты рентгенографического исследования образцов (рис. 3) показывают, что с увеличением температуры отжига в трехкомпонентном стекле наблюдается постепенное образование кристаллической фазы вещества. При сравнении полученных экспериментальных данных с данными картотеки РСА установлено, что образующаяся фаза принадлежит кристаллическому веществу – оксиду кремния SiO₂.

Методом ИК-спектроскопии установлено:

в результате эксперимента получено трехкомпонентное стекло системы Na₂O-B₂O₃-SiO₂;

в трехкомпонентном стекле системы Na₂O-B₂O₃-SiO₂ при отжиге происходит процесс постепенного фазового разделения компонентов на кремнеземную фазу, с малой примесью оксида бора и оксида натрия, а также на натриево-боратную фазу, с некоторым содержанием оксида кремния;

в трехкомпонентном отожженном стекле системы Na₂O-B₂O₃-SiO₂ после его травления соляной кислотой идет процесс образования на месте натриево-боратной фазы полостей, представляющих собой поры, пронизывающие структуру стекла.

На основании исследований методом ИК-спектроскопии установлено, что полученное кварцевое стекло имеет пористую структуру, представляющую собой перколяцию двух взаимопроникающих фаз – твердой и пористой решеток.

1. Тюрнина, Н.Г. Термодинамические свойства силикатных стекол и расплавов II. Система SrO-SiO₂. // ЖОХ. – 2006. – Т. 76, вып. 12. – С. 1966-1973.

2. Кушнир, В.Г. Получение нового класса стеклообразных материалов на основе электротехнических технологий // Электротехнические и информационные комплексы и системы. – 2014. – Т. 10, № 1. – С.36-39.

3. Хоник, В.А. Стекла: структура и структурные превращения // Соросовский образовательный журнал. – 2001. – Т. 7, № 3. – С. 95-102.

4. Боков, Н.А. Динамика неравновесных структур в интервале стеклования оксидных стекол по данным метода рассеяния света: Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. – СПб., 2008. – 30 с.