

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ НАТРИЕВОБОРОСИЛИКАТНОЙ СИСТЕМЫ

Ванина Е. А., Киселева А. Н., Голубева И. А.

ФГБОУ ВПО «Амурский государственный университет», Благовещенск, Россия (675000, Благовещенск, ул. Игнатьевское шоссе, 21) e-mail: [kus-al@mail.ru](mailto:kus-al@mail.ru)

В результате проделанной работы исследованы неоднородности структуры стекла. Рассмотрена структура пористого стекла. Освоен способ изготовления трехкомпонентного стекла системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . Изучены строение и свойства пористого стекла. Методом ИК-спектроскопии установлено, что в трехкомпонентном стекле системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  при отжиге происходит 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. В дальнейшем после его травления соляной кислотой идет процесс образования на месте натриево-боратной фазы полостей, представляющих собой поры, пронизывающие структуру стекла. Методами ИК-спектроскопии и растровой электронной микроскопии установлено, что в результате проведенной работы было получено пористое кварцевое стекло, представляющее собой перколирующую структуру двух взаимопроникающих фаз.

Ключевые слова: пористое стекло, строение стекла, инфракрасная спектроскопия, растровая электронная спектроскопия, физико-химические свойства, изотермический отжиг, химическая обработка стекла.

## RESEARCH OF STRUCTURIZATION OF POROUS GLASSES ON THE BASIS NATRIYEOBOROSILIKATNA OF SYSTEM

Vanina E. A., Kiseleva A. N., Golubeva I. A.

<sup>1</sup> Amur state university Blagoveshchensk, Russia (675000, Blagoveshchensk, Ignatyevskoe Highway St., 21), e-mail: [kus-al@mail.ru](mailto:kus-al@mail.ru)

As a result of the done work are investigated heterogeneity of structure of glass. The structure of porous glass is considered. The way of manufacturing of three-componential glass of  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  system is mastered. Are studied a structure and properties of porous glass. By method IR-spectroscopy it is established that in three-componential glass of  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  system when annealing there is a process of gradual phase division of components of glass on a silicon oxide phase, to small impurity of oxide of pine forest and sodium oxide, and also on sodium and boratny a phase with some content of oxide of silicon. In the further ambassador of his etching education process, on a place sodium боратной phases, cavities representing a time penetrating structure of glass goes hydrochloric acid. By methods IR-spectroscopy and raster electronic microscopy it is established that as a result of the carried-out work porous quartz glass representing perkoliruyushchy structure of two interpenetrating phases was received.

Key words: porous glass, a glass structure, infra-red spectroscopy, raster electronic spectroscopy, physical and chemical properties, isothermal annealing, chemical processing flew down.

В последние годы особое внимание уделяется проблеме получения и исследования структурных особенностей новых термостойких функциональных материалов с уникальными физическими свойствами, предназначенных для использования, прежде всего, в приборостроении, оптике, квантовой электронике, в радиационном материаловедении [1, 2]. В качестве базовых матриц для создания композитных материалов используются высококремнеземные пористые стекла, которые являются результатом химического травления трехкомпонентных стекол щелочноборосиликатных систем. Разработка технологии получения оксидных материалов с заданными свойствами требует всестороннего изучения их физико-химических свойств [3].

Боросиликатные системы имеют два катиона-стеклообразователя, каждый из которых способен формировать свои собственные анионные группировки при взаимодействии с оксидами щелочных металлов. Закономерности образования боратной и силикатной составляющей и их взаимодействие определяют основные структурные особенности и физико-химические свойства боросиликатных стекол и расплавов [3]. Для модернизации технологии изготовления пористых стекол важной задачей является исследование структурных особенностей таких систем.

Пористые кварцевые стекла, обладающие сквозными наноразмерными каналами, широко используются для фильтрации и разделения различных соединений. Поры в стеклах соединяются между собой и достаточно однородны по размерам. Пористое стекло является механически жестким и прочным, не образует пыли и химически инертно.

Цель данной работы заключалась в исследовании структуры пористого трехкомпонентного стекла, полученного в лабораторных условиях.

Трехкомпонентное стекло системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  было получено из кварцевого кремнезема ( $\text{SiO}_2$ ), борного ангидрида ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) и кальцинированной соды ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). В результате исследования, полученного образца системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  на спектрофотометре Perkin Elmer Spectrum One, была построена спектральная кривая зависимости коэффициента пропускания ( $T$ ), от частоты ( $\nu$ ) (рисунок 1). В спектре боросиликата присутствуют полосы, ответственные за колебания мостиков Si-O-Si при  $1088,1 \text{ см}^{-1}$  и  $464,3 \text{ см}^{-1}$ , а также новые полосы при  $1384,5 \text{ см}^{-1}$ ,  $921,1 \text{ см}^{-1}$ ,  $800 \text{ см}^{-1}$  и  $672,1 \text{ см}^{-1}$ . При этом частота основной полосы колебаний Si-O-Si ( $1110 \text{ см}^{-1}$ ) несколько смещается в низкочастотную область ( $1088,1 \text{ см}^{-1}$ ), что является следствием внедрения атомов бора в решетку  $\text{SiO}_2$ . Это смещение вызвано уменьшением угла Si-O-Si. Полосы при  $1384,5 \text{ см}^{-1}$  и  $921,1 \text{ см}^{-1}$  соответствуют колебаниям мостиковой связи B-O-B, которые также смещены в низкочастотную область по сравнению с частотами основных полос ( $1370 \text{ см}^{-1}$  и  $950 \text{ см}^{-1}$ ). Согласно данным полоса при  $1384,5 \text{ см}^{-1}$  вызвана соответственно асимметричными колебаниями тригонально ( $\text{BO}_3$ ) координированных групп бора. А появление слабых широких полос при  $800 \text{ см}^{-1}$  и  $672,1 \text{ см}^{-1}$  связано с суммарными деформационными колебаниями мостиков тригонально и тетраэдрически координированных атомов бора, присутствующих в структуре боросиликата. Четко просматривается зависимость между интенсивностями полос  $1384,5 \text{ см}^{-1}$ ,  $921,1 \text{ см}^{-1}$ ,  $800 \text{ см}^{-1}$  и  $672,1 \text{ см}^{-1}$  и концентрацией борного ангидрида: с увеличением содержания  $\text{B}_2\text{O}_3$  интенсивность полос увеличивается. Это позволяет предположить, что полученный продукт является индивидуальным соединением, а не механическими смесями оксидов Si и B, полосы же при  $800 \text{ см}^{-1}$  и  $672,1 \text{ см}^{-1}$  можно считать ответственными за колебания мостиковых связей Si-O-B [1, 4 - 6].

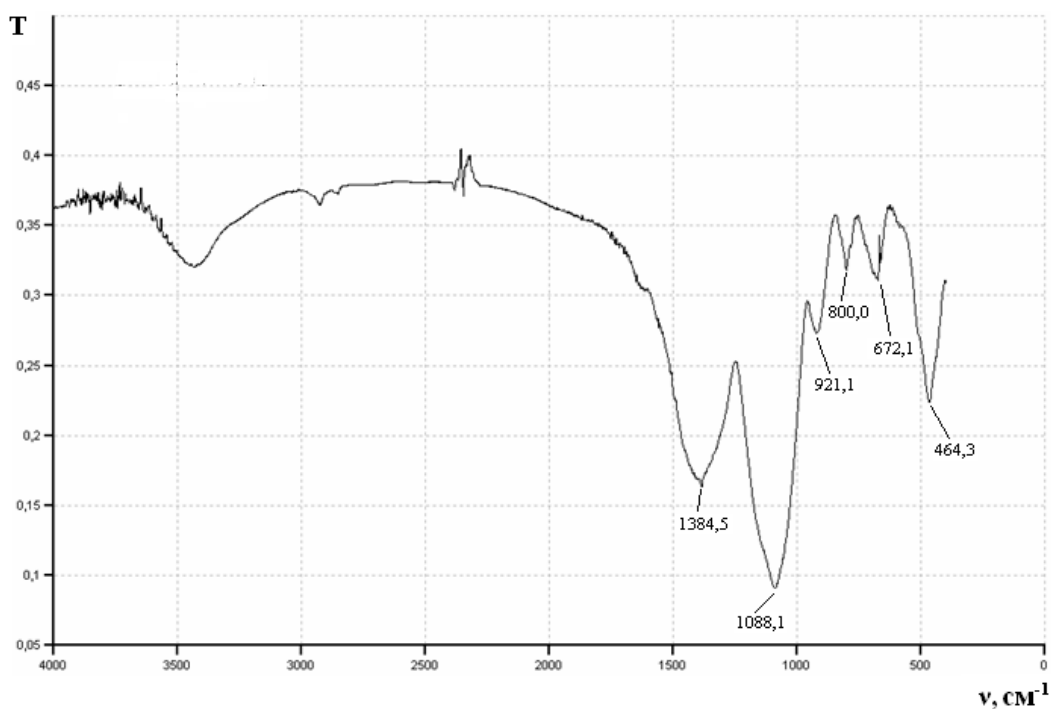


Рис. 1. ИК-спектр, полученного образца системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Отжиг полученного образца проводился в интервале температур стеклования при температуре  $560\text{ }^\circ\text{C}$  с целью исследования фазового превращения в трехкомпонентном стекле системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .

В результате отжига в спектре (рисунок 2) трехкомпонентного стекла наблюдается постепенное смещение полос поглощения, ответственных за колебания мостиковых связей В-О-В и Si-O-Si в сторону основных полос колебаний, относящихся к кристаллическим веществам. Также наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения, ответственных за колебания мостиковых связей Si-O-B. Результаты исследования приведены в таблице 1.

Таблица 1. Отжиг образца трехкомпонентного стекла при  $560\text{ }^\circ\text{C}$  и последующее травление соляной кислотой при  $180\text{ }^\circ\text{C}$

Литературные данные для $\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{SiO}_2$ $\nu, \text{cm}^{-1}$	Отнесение полос	Экспериментальные данные $\nu, \text{cm}^{-1}$	Смещение частот $\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$	Экспериментальные данные $\nu, \text{cm}^{-1}$	Смещение частот $\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$
		Отжиг при $560^\circ\text{C}$		Травление и отжиг при $180^\circ\text{C}$	
1370	В-О-В	1384,9	14,9	1384,9	14,9
1110	Si-O-Si	1092,1	17,9	1088,3	21,7
950	В-О-В	925,2	24,8	940,5	9,5
810	Si-O-B	800,0	10,0	794,7	15,3
700	Si-O-B	672,1	27,9	705,2	5,2
480	Si-O-Si	470,8	9,2	463,6	16,4

Постепенное смещение частот полос поглощения в сторону основных полос колебаний, относящихся к кристаллическим веществам, говорит о постепенном образовании постоянного угла между мостиковыми связями Si-O-Si и B-O-B, что свидетельствует 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, которые переходят в более устойчивые обособленные друг от друга мостиковые связи Si-O-Si и B-O-B. Таким образом, можно считать, что при нагревании в трехкомпонентном стекле системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  происходит 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 [4, 5].

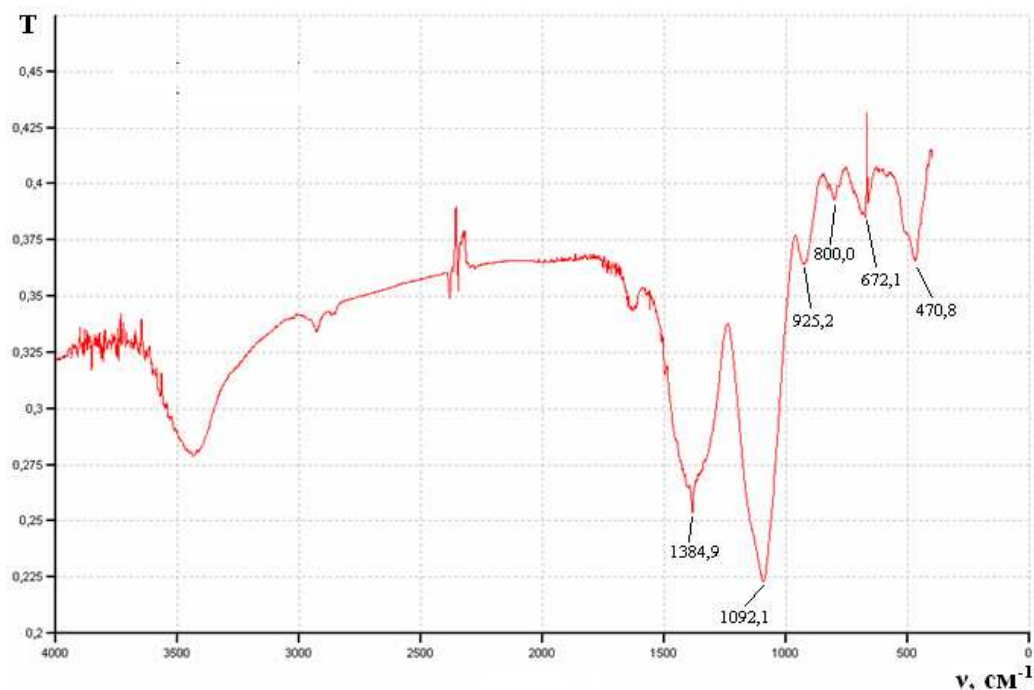


Рис. 2. ИК-спектр пропускания трехкомпонентного стекла после отжига при  $560^\circ\text{C}$

В результате исследования образца стекла системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , полученного после его травления соляной кислотой, на спектрофотометре Perkin Elmer Spectrum One, была построена спектральная кривая зависимости коэффициента пропускания ( $T$ ) от частоты ( $\nu$ ), характерная для данного образца стекла (рисунок 3).

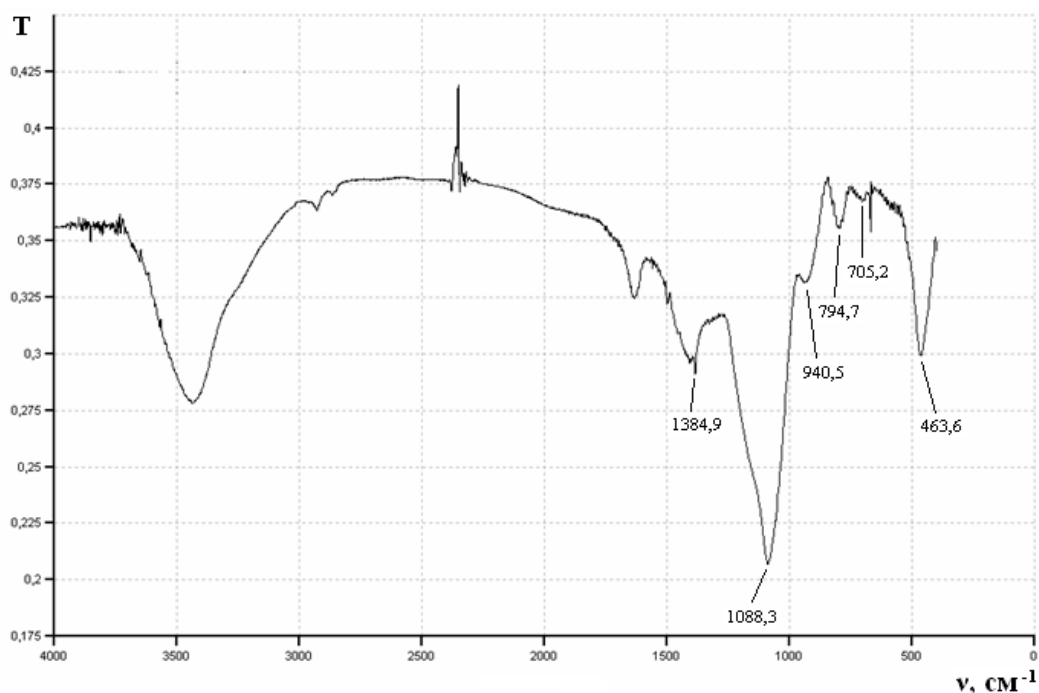


Рисунок 3. ИК-спектр пропускания трехкомпонентного стекла после травления соляной кислотой при 180 °С

В случае травления соляной кислотой (HCl) в спектре экспериментального образца (рисунок 3) наблюдается смещение полос поглощения, ответственных за колебания мостиков В-О-В 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. Также наблюдается резкое уменьшение интенсивности полос поглощения с частотами 1384,9 см<sup>-1</sup> и 705,2 см<sup>-1</sup>, ответственных за колебания мостиков В-О-В и Si-O-B. Результаты исследования приведены в таблице 1.

Смещение частот полос поглощения в сторону основных полос колебаний, относящихся к кристаллическим веществам, говорит о постепенном образовании постоянного угла между мостиковыми связями Si-O-B и В-О-В, что свидетельствует об образовании более прочных мостиковых связей. Резкое уменьшение интенсивности полос поглощения, характерных для связи Si-O-B и В-О-В, свидетельствует об уменьшении количества компонентов, образующих данный вид связи, которые переходят в раствор соляной кислоты, так как являются химически не устойчивыми к действию кислоты. Все это говорит о том, что в трехкомпонентном стекле системы Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> после его отжига и последующего травления кислотой идет процесс образования на месте натриево-боратной фазы полостей в виде пор, которые пронизывают структуру стекла [4–6].

Полученные образцы также были исследованы методом растровой электронной микроскопии на микроскопе JSM-6390. По полученным изображениям была проведена оценка размеров пор, образующихся на месте натриево-боратной фазы после травления. Размеры

изменяются в широком диапазоне от 0,2 мкм до 2,8 мкм, что можно объяснить неоднородностью структуры.

Исходя из экспериментальных данных, полученных методами ИК-спектроскопии и РЭМ, установлено, что в результате проведенной работы было получено пористое кварцевое стекло, представляющее собой перколирующую структуру двух взаимопроникающих фаз.

### Список литературы

1. Боков Н. А. Динамика неравновесных структур в интервале стеклования оксидных стекол по данным метода рассеяния света. – СПб.: ИХС, 2008. – 30 с.
2. Ванина Е. А., Чибисова М. А., Чибисов А. Н. Влияние  $\gamma$ -излучения на оптические свойства натриево-силикатных стекол // Письма в ЖТФ. – 2007. – Т. 33. – Вып. 22. – С. 81-86.
3. Пшенко О. А., Антропова Т. В., Кухтевич И. В., Головина Г. Ф. Исследование двухфазных натриевокалиевоборосиликатных стекол методами оптической спектроскопии // Труды оптического общества им. Д. С. Рождественского (IX Международная конференция «Прикладная оптика-2010»). – СПб., 2010. – С. 39-42.
4. Тюрнина Н. Г. Термодинамические свойства силикатных стекол и расплавов II. Система  $\text{SrO-SiO}_2$  // СПб.: ЖОХ, 2006. – Т. 76. – Вып. 12. – С. 1966-1973.
5. Хачатурян А. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. – М.: Наука, 1984. – 384 с.
6. Хоник В. Стекла: структура и структурные превращения. – В.: ВГПУ, 2001. – 95 с.

### Рецензенты:

Литовка Геннадий Васильевич, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой общей математики и физики ФГБОУ ВПО «Амурский государственный университет», г. Благовещенск.

Ланкин Сергей Викторович, д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой физики и методики преподавания физики ФГБОУ ВПО «Благовещенский государственный педагогический университет», г. Благовещенск.