

С. П. ЖДАНОВ

К ВОПРОСУ О СТРУКТУРЕ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 13 VII 1953)

Структура стекол системы $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ была предметом специальных исследований рентгенографическим методом (¹, ²). Уоррен, Робинзон и Биске (¹) исследовали кривые рассеяния рентгеновских лучей различными боросиликатными стеклами, содержащими от 16,9 до 63,5% SiO_2 и от 36,5 до 83,1% B_2O_3 *. Применяя для анализа кривых рассеяния метод Фурье, эти авторы пришли к выводу, что структура исследованных стекол может быть представлена в соответствии с гипотезой так называемой непрерывной беспорядочной сетки. На рис. 1 воспроизведено схематическое изображение структуры боросиликатных стекол, приведенное в цитируемой работе.

Е. А. Порай-Кошиц (²), пользуясь методом аддитивности, показал, что экспериментальные кривые рассеяния, приведенные в работе упомянутых авторов, могут быть получены путем аддитивного сложения кривых рассеяния стеклообразных SiO_2 и B_2O_3 , взятых порознь. Это обстоятельство свидетельствует о том, что в боросиликатных стеклах SiO_2 и B_2O_3 рассеивают рентгеновские лучи независимо. Автор приходит к заключению о существовании в таких стеклах двух независимых обособленных структур и о гетерогенности боросиликатных стекол по составу. Различие в точках зрения, к которым приходят авторы обеих цитированных выше работ, используя одни и те же экспериментальные кривые рассеяния, свидетельствует о значительных затруднениях, с которыми связана интерпретация рентгенограмм, полученных на стеклах, при попытках представить строение последних только на основании рентгенографических данных. Очевидно, что рентгеновский метод, несмотря на все свои преимущества, не в состоянии однозначно решить задачу определения структуры сложных стекол без привлечения данных, полученных другими методами (³).

В настоящей работе излагаются некоторые соображения, касающиеся строения боросиликатных стекол, высказываемые на основании исследования структуры пористых стекол — продуктов обработки кислотами щелочно-боросиликатных и бесщелочных боросиликатных стекол. При обработке таких стекол кислотами растворимые окислы (B_2O_3 и R_2O) почти нацело переходят в раствор, а получающийся остаток оказывается пористым и состоящим почти исключительно из кремнезема.

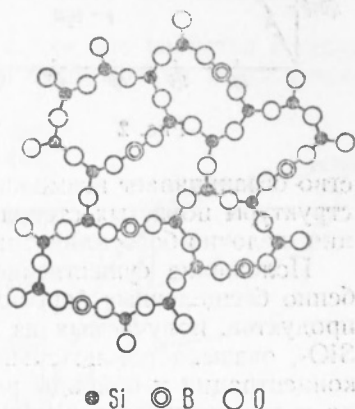


Рис. 1

* Проценты здесь и далее молекулярные.

Исследования пористых стекол (⁴⁻⁷) показывают, что кремнезем, образующий их жесткую структуру, имеет двойную природу. Основной каркас пористых стекол представляет собой оставшуюся почти неизменной при действии кислот часть структуры исходного стекла. Эта часть структуры образована избыточным кремнеземом, структурные элементы которого — тетраэдры $(\text{SiO}_4)^{4-}$ пространственно связаны в агрегаты, образуя ячеистый скелет. Кремнеземистый скелет является первичным элементом структуры пористых стекол. Другая часть структуры щелочно-боросиликатных стекол, образованная преимущественно B_2O_3 и R_2O и частично SiO_2 в ячейках кремнеземистого скелета, разрушается при действии растворов кислот. Разрушение этой части структуры сопровождается вторичными процессами, приводящими к образованию и коагуляции в полостях скелета тонкодисперсной кремнекислоты — вторичного элемента структуры пористых стекол.

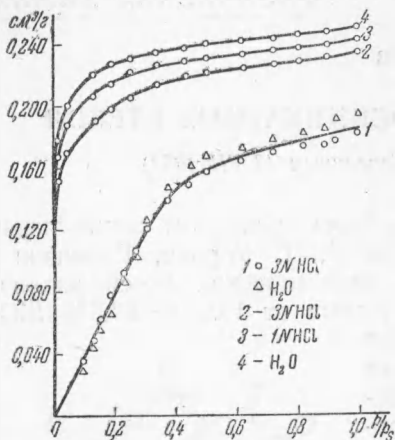


Рис. 2

Двойственная природа пористых стекол обнаруживается, между прочим, в том, что структура их оказывается зависящей не только от состава исходного стекла и его термической истории (от структуры исходного стекла), но и от условий обработки стекла кислотой (от условий коагуляции вторичной кремнекислоты). Последнее обстоятельство ограничивает возможности использования результатов исследования структуры пористых стекол для прямых заключений относительно строения щелочно-боросиликатных стекол.

Положение существенно изменяется в случае малощелочных и особенно бесщелочных боросиликатных стекол, так как структура пористых продуктов, получаемых из исходных стекол, содержащих 60% и более SiO_2 , оказывается не зависящей от условий обработки (температуры, концентрации и природы раствора), а зависящей только от состава стекла и его термического прошлого.

Изотермы адсорбции воды (рис. 2, 1) получены на продуктах обработки стекла, содержащего 65% SiO_2 и 35% B_2O_3 , в одном случае 3N HCl при 50°, в другом — H_2O при 100°. Изотермы адсорбции этилового спирта (рис. 2, 2, 3 и 4) относятся к продуктам, полученным из стекла, содержащего 60% SiO_2 и 40% B_2O_3 , путем обработки последнего водой, 1N и 3N HCl при 50°. По приведенным изотермам можно заключить, что весьма значительное изменение условий обработки боросиликатных стекол в этих случаях практически не отразилось на структуре полученных пористых стекол*. Уместно отметить, что в случае щелочно-боросиликатных стекол даже самые незначительные изменения условий обработки приводят к весьма существенным различиям в характере изотерм, а следовательно, и в структуре пористых продуктов (^{5, 7}). В еще большей степени, как известно, зависит от условий получения структура силикагелей.

Изотермы адсорбции (рис. 3) иллюстрируют закономерное изменение свойств пористых стекол в результате незначительной замены B_2O_3 на Na_2O в исходном боросиликатном стекле состава: SiO_2 60%, B_2O_3 40%. Изотерма 1 относится к пористому стеклу, полученному обработкой 3N HCl двухкомпонентного боросиликатного стекла, изотермы 2 и 3 отно-

* Некоторое увеличение общего объема пор в случае обработки водой, повидимому, связано с большей растворимостью SiO_2 , образующей стенки пор, в процессе обработки.

598

сятся к пористым стеклам, полученным из исходных стекол, содержащих 1 и 2% Na_2O , соответственно, в тех же условиях обработки.

В табл. 1 приведены значения величины поверхности и общих объемов пор пористых стекол в зависимости от содержания B_2O_3 в исходных боросиликатных стеклах.

Таблица 1

	Содержание B_2O_3 в мол. %			
	40	35	30	25
Общий объем пор в $\text{см}^3/\text{г}$	0,203	0,190	0,134	0,095
Поверхность пор в $\text{м}^2/\text{г}$	364	*	286	176

* В этом случае поверхность не может быть рассчитана по изотерме.

Радиусы пор этих пористых стекол были оценены по изотермам адсорбции — десорбции воды; они во всех случаях составляют около 8—10 Å.

Полученные материалы свидетельствуют о том, что свойства и структура продуктов обработки кислотами и водой бесщелочных боросиликатных стекол рассматриваемых составов практически не зависят от условий, в которых производится обработка исходного стекла. С другой стороны, из изотерм рис. 3 и данных табл. 1 видно, что структура пористых продуктов теснейшим образом связана с составом исходного стекла, а значит, и с его структурой. Упомянутые обстоятельства не имели бы места, если бы в процессе обработки кислотами и водой происходило полное разрушение всей структуры стекла, а структура получающихся пористых продуктов была бы вторична по природе.

Следует допустить, что при действии кислот и воды на двухкомпонентные боросиликатные стекла, содержащие 60% и более SiO_2 , структура, образованная тетраэдрами $(\text{SiO}_4)^{4-}$, не подвергается разрушению, а в почти неизменном виде остается после удаления из стекла в раствор B_2O_3 , образуя пористый остов с радиусами пор около 10 Å. Образование пористых стекол с такими радиусами пор без разрушения структуры стекла в целом не могло бы иметь места, если бы боросиликатные стекла были построены в согласии с гипотезой непрерывной беспорядочной сетки, как схематически это показано на рис. 1.

На основании полученных данных стекла системы $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ следует представлять микрогетерогенными, каждый из компонентов которых образует обособленную структуру в виде пространственной сетки из агрегатов. Эти выводы находятся в согласии с представлениями Е. А. Порай-Кошица (2).

На основании исследования структуры пористых стекол, естественно, ничего нельзя сказать о структуре этих агрегатов, однако размеры их могут быть оценены из адсорбционных измерений по радиусам пор. По этим данным в стеклах, содержащих 60—70% SiO_2 , агрегаты борного ангидрида должны иметь размеры порядка 16—20 Å в диаметре. Таким

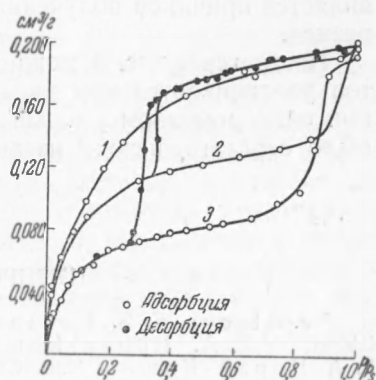


Рис. 3

образом, несмотря на очень высокую температуру варки (для некоторых рассматриваемых стекол до 1650°), борный ангидрид не образует с кремнеземом истинного раствора, сохраняясь в расплаве в виде капель мельчайших коллоидных размеров.

В связи со сказанным выше небезинтересно остановиться на некоторых особенностях изотерм 2 и 3 рис. 3. Эти изотермы обладают аномально широкой петлей гистерезиса, что может быть связано с наличием резко выраженных бутылкообразных пор в соответствующих пористых стеклах. Пористые стекла, дающие такие аномальные изотермы, получались и во всех других исследованных случаях, когда в исходные боросиликатные стекла вводилось 1—2% Na_2O . Таким образом, образование пористых стекол с бутылкообразными порами тесно связано с составом исходных боросиликатных стекол. Повидимому, введение в боросиликатные стекла Na_2O в количестве 1—2% способствует дифференциации этих стекол по составу и сопровождается укрупнением агрегатов борного ангидрида, причем при недостатке Na_2O это укрупнение не имеет общего характера и наряду с крупными агрегатами диаметром 120—180 * сохраняются агрегаты малых размеров диаметром около 16—20 Å, типичных для бесщелочных стекол.

При значительном содержании B_2O_3 в стекле агрегаты того и другого размера связаны друг с другом в единую пространственную структуру, располагающуюся внутри структуры, образованной кремнеземом. При удалении B_2O_3 в раствор, в таких случаях остается кремнеземистый скелет с системой бутылкообразных пор, наличие которых, вследствие специфики их заполнения и опорожнения в процессе адсорбции и десорбции, является причиной получения изотерм с аномально широкой петлей гистерезиса.

Из изотерм рис. 3 можно заключить, что количество крупных агрегатов увеличивается при увеличении количества вводимой в стекло Na_2O при одновременном уменьшении величины поверхности пор, что и можно было ожидать, исходя из высказанных выше предположений.

Поступило
22 VI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Viscose, C. S. Robinson, B. E. Warren, J. Am. Ceram. Soc., 22, 180 (1939). ² Е. А. Порай-Кошиц, ДАН, 40, 394 (1943). ³ А. А. Лебедев, Е. А. Порай-Кошиц, Изв. СФХА, 26, 51 (1947). ⁴ И. В. Гребенщиков, О. С. Молчанова, ЖОХ, 12, 588 (1942). ⁵ С. П. Жданов, Диссерт., Л., 1950. ⁶ С. П. Жданов, ДАН, 82, 281 (1952). ⁷ Л. А. Качур, Диссерт., Л., 1946.

* Размеры их должны отвечать размерам полостей бутылкообразных пор и могут быть оценены по адсорбционной ветви изотерм 2 и 3 рис. 3, применяя уравнение Кельвина к крутому участку этой ветви в области капиллярной конденсации.