

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

## ПАРАМЕТРЫ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ, ОБРАЗУЮЩЕЙСЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ ИОНООБМЕННОЙ ОБРАБОТКИ КАЛИЕВО-БАРИЕВОГО СИЛИКАТНОГО СТЕКЛА В РАСПЛАВЕ НИТРАТА НАТРИЯ

© 2019 г. С. И. Свиридов<sup>1, \*</sup>, З. Г. Тюрнина<sup>1</sup>, Н. Г. Тюрнина<sup>1</sup>, В. В. Сиротов<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,  
Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,  
Ресурсный центр “Термогравиметрические и калориметрические исследования”,  
Россия, 198504, Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский пр., 26

\*e-mail: sviridov@isc.nw.ru

Поступила в редакцию 23.03.2018 г.

После доработки 31.01.2019 г.

Принята к публикации 05.02.2019 г.

Методом эталонной порометрии установлено, что в результате ионного обмена  $K_{\text{стекло}}^+ \rightleftharpoons Na_{\text{расплав}}^+$  образуется стекло с пористой структурой. Половину объема пористой структуры стекла занимают поры с размерами в диапазоне 1–4 нм. Остальной объем заполнен порами и трещинами с размерами 0.4–3 мкм. Определены пористость и удельная поверхность мезо- и макропор, средний радиус пор.

**Ключевые слова:** силикатное стекло, ионный обмен, пористая структура**DOI:** 10.1134/S0132665119030132

Ранее в работе [1] была исследована кинетика процесса формирования пористой структуры стекол, образующейся в результате ионного обмена щелочных катионов стекла на катионы солевого расплава с меньшим ионным радиусом. Было показано, что при ионообменной обработке при температурах ниже температуры стеклования кремнекислородные группировки не могут изменять свою ориентацию и положение в пространстве. Замена ионов  $K^+$  на  $Na^+$  с меньшим ионным радиусом и, соответственно, с большей силой поля приводит к возникновению растягивающих напряжений, превышающих предел прочности. Воздействие этих напряжений на микродефекты структуры стекла приводит к его разрушению с образованием локальных разрывов. Солевой расплав проникает в микротрещины и смещает границу раздела фаз в глубину от первоначальной поверхности раздела, увеличивая площадь контакта. Механизм взаимодействия представляет собой сочетание диффузионного потока катионов с одномоментным массопереносом солевого расплава. Методами электронной, атомно-силовой микроскопии, рентгеновской 3D-томографии определено строение образующейся пористой структуры в зависимости от состава стекла и солевого расплава, температуры и времени взаимодействия.

Задача настоящей работы состояла в определении геометрических параметров пористой структуры, образующейся в результате ионообменной обработки калиево-бариевого силикатного стекла в расплаве нитрата натрия. Концентрационное распределение оксидов после проведения ионного обмена было определено при помощи энергодисперсионной приставки к сканирующему электронному микроскопу S-3400N, на

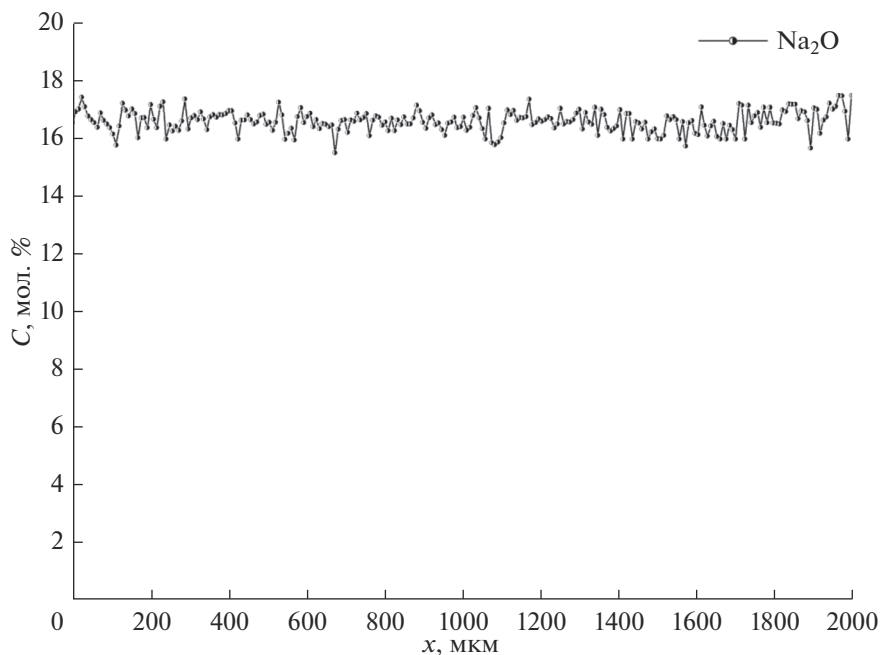
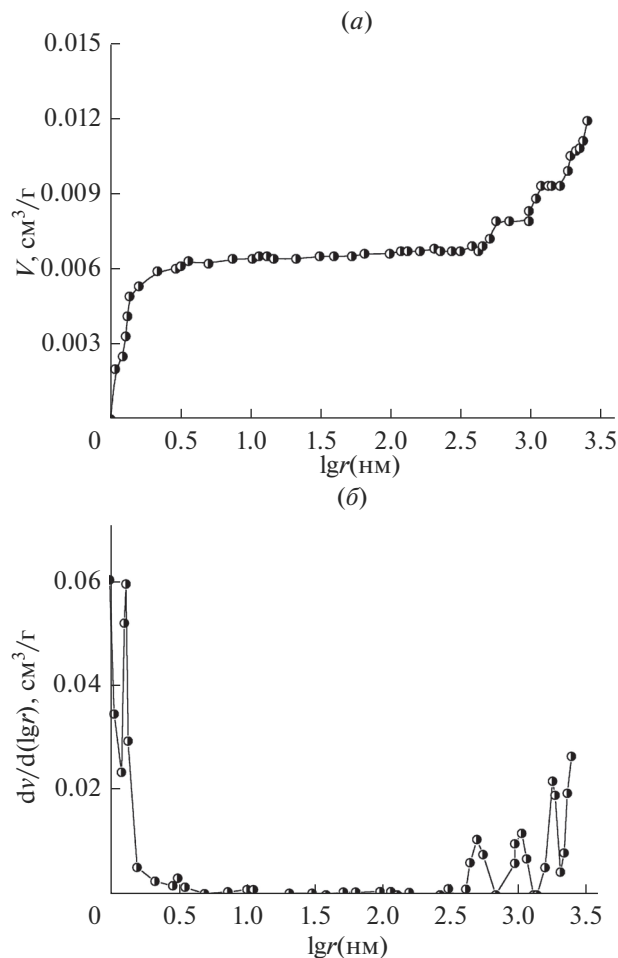


Рис. 1. Концентрационное распределение оксида натрия в диффузионной паре KBS/NaNO<sub>3</sub>, T = 400°C, 24 ч.

базе ресурсного центра “Геомодель”. Исследования пористой структуры проводились методом эталонной порометрии на установке – Автоматизированный эталонный порометр Porotech 3.1 на площадке Научного Парка СПбГУ в ресурсном центре “Термогравиметрические и калориметрические методы исследования”.

Функциональные возможности прибора позволяют определить интегральное и дифференциальное распределение объема пор как функции их радиуса в диапазоне от 0.3 до  $3 \times 10^5$  нм, средний радиус пор, удельный объем пор (пористость), площадь удельной поверхности (в диапазоне от  $10^{-3}$  до  $10^3$  м<sup>2</sup>/см<sup>3</sup>), функцию распределения пор по размерам.

Исследование выполнено на образцах стекла состава  $16.5\text{K}_2\text{O} \cdot 13.6\text{BaO} \cdot 69.9\text{SiO}_2$ , мол. % (стекло **KBS**) в форме диска диаметром 23 мм, толщиной 2 мм. Состав стекла приведен по данным химического анализа, выполненного в ИХС РАН. Ионнообменная обработка в расплаве NaNO<sub>3</sub> проводилась при температуре 400°C в течение одних суток. Было установлено, что выбранный режим приводит к сквозной проработке образца с полной заменой ионов калия на натрий, что подтверждается данными концентрационного распределения оксидов Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup>, оксиды бария и кремния в обмене не участвуют (рис. 1). Таким образом, можно полагать, что после ионнообменного взаимодействия и удаления солевого расплава обработкой в горячей воде пористая стеклообразная матрица имеет состав, близкий к  $16.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 13.6\text{BaO} \cdot 69.9\text{SiO}_2$ , мол. % (стекло **NBS**). Для определения параметров пористой структуры в качестве рабочей жидкости был выбран н-октан. Интегральная и дифференциальная порометрические кривые для образца **NBS**, полученного в ходе ионного обмена щелочных катионов K<sup>+</sup>(стекло)–Na<sup>+</sup>(расплав) приведены на рис. 2.



**Рис. 2.** Интегральная (а) и дифференциальная (б) порометрические кривые для пористой матрицы состава NBS, полученной ионообменной обработкой стекла **KBS** в расплаве  $\text{NaNO}_3$  при  $400^\circ\text{C}$  за 24 ч.

Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют, что процесс ионообменной обработки калиево-бариевого силикатного стекла в расплаве  $\text{NaNO}_3$  приводит к формированию стеклообразной матрицы с пористой структурой. Половину объема пористой структуры стекла занимают поры с размерами в диапазоне 1–4 нм. Остальной объем заполнен порами и трещинами с размерами 0.4–3 мкм. Определенные значения пористости по весу и объему составляют  $0.023 \text{ см}^3/\text{г}$  и  $0.063 \text{ см}^3/\text{см}^3$ , площадь удельной поверхности  $4.98 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $13.94 \text{ м}^2/\text{см}^3$  соответственно.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Свиридов С.И., Тюрнина З.Г., Тюрнина Н.Г., Крючкова Л.Ю., Власенко Н.С. Ионообменное формирование щелочно-силикатных стекол с пористой структурой // Физ. и хим. стекла. 2017. Т. 43. № 1. С. 41–49.