

## ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ $R$ И $K$ НА ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ЩЕЛОЧНЫХ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

*В.Е. Еремяшев, Л.А. Шабунина*

Методами колебательной спектроскопии изучены особенности анионной структуры щелочных боросиликатных стекол со значительным отличием значений параметров  $R$  и  $K$ , определяющих соотношение оксидов-сеткообразователей и оксидов-модификаторов сетки стекла. Установлено различие в распределении катионов-модификаторов между различными видами структурных единиц в натриевых и калиевых боросиликатных стеклах.

*Ключевые слова:* боросиликатные стекла, структура, спектроскопия.

### Введение

Особенностью анионной структуры боросиликатных стекол, которые используются при захоронении радиоактивных отходов [1, 2], является многообразие кремнийкислородных и борокислородных структурных единиц различного строения [3–5]. Соотношение доли этих единиц в рамках составов, формирующихся при синтезе матричных материалов, изменяется в широких пределах. Это обусловлено непостоянным составом радиоактивных отходов, помещаемых в исходный расплав, отсутствием процедур по корректировке химического состава расплава и непрерывностью процесса его разлива и способствует снижению химической и термической устойчивости получаемых неоднородных по составу и структуре материалов при длительном их хранении [6]. Силикатная составляющая формирующихся стеклообразных материалов демонстрирует высокую химическую и термическую устойчивость и более надежно фиксирует катионы радиоактивных элементов при длительном хранении. Боратная составляющая, присутствие которой обеспечивает снижение температуры плавления и повышение химической активности расплава по отношению к катионам щелочных и щелочноземельных металлов, является менее устойчивой при гидротермальном воздействии [7].

Решение проблемы повышения устойчивости матричных материалов для захоронения радиоактивных отходов делает значимым исследование влияния состава боросиликатных стекол на распределение катионов щелочных и щелочноземельных металлов между силикатной и боратной частью их структуры. Это определило цель данного исследования: установление особенностей распределения катионов-модификаторов между различными видами структурных единиц в натриевых и калиевых боросиликатных стеклах с заметным различием в соотношении основных компонентов их состава.

### Экспериментальная часть

В рамках данного исследования было выполнено сравнение изменения анионной структуры натриевых и калиевых боросиликатных стекол с мольной долей  $\text{SiO}_2$ , равной 50 мол. %, при одновременном увеличении значений параметров  $R = \text{M}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$  ( $M = \text{Na}, \text{K}$ ) и  $K = \text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ . В таблице приведены составы изученных стекол. Стекла были синтезированы из реактивов  $\text{SiO}_2$  квалификации ч.д.а.,  $\text{B}_2\text{O}_3$  квалификации о.с.ч.,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  квалификации х.ч. Шихту, соответствующую составу стекла, тщательно перемешивали в фарфоровой ступке со спиртом, просушивали при температуре 100–150 °С и плавил в платиновом тигле в печи с нихромовым нагревателем при температуре 1200 °С. Плавление проводилось в течение 3–10 часов до полной гомогенизации расплава. Полученный расплав выливался в металлическую разборную форму. Все полученные образцы были представлены однородными прозрачными стеклянными дисками толщиной около 3–5 мм и диаметром 8 мм.

## Химический состав синтезированных стекол

Образец	Состав	Содержание компонентов, мас.%				$R$	$K$
		$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$		
15N35B	$0,15\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,35\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{SiO}_2$	0,146	0	0,382	0,472	0,43	1,43
25N25B	$0,25\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,25\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{SiO}_2$	0,246	0	0,277	0,477	1	2
35N15B	$0,35\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,15\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{SiO}_2$	0,349	0	0,168	0,483	2,33	3,33
15K35B	$0,15\text{K}_2\text{O} \cdot 0,35\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{SiO}_2$	0,206	0,356	0	0,438	0,43	1,43
25K25B	$0,25\text{K}_2\text{O} \cdot 0,25\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{SiO}_2$	0,332	0,245	0	0,423	1	2
35K15B	$0,35\text{K}_2\text{O} \cdot 0,15\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{SiO}_2$	0,449	0,142	0	0,409	2,33	3,33

Исследование структурных особенностей полученных стекол было выполнено методами колебательной спектроскопии: инфракрасной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния. ИК спектры пропускания регистрировались на однолучевом ИК Фурье-спектрометре NEXUS. Вещество смешивалось с KBr, растиралось и спрессовывалось в прозрачную таблетку. Для регистрации спектров комбинационного рассеяния использовался спектрометр iHR 320 Labram с микроскопом Olimpus BX41. Спектры КР были получены в результате сложения 30 промежуточных спектров со временем накопления 30 секунд. Проводилась процедура вычитания фона и сглаживания. Полученные спектры приведены на рис. 1 и 2.

## Результаты и их обсуждение

## ИК спектроскопия

Наиболее заметные изменения ИК спектров при изменении состава стекол натриевой системы связаны с поведением полосы поглощения в области  $900\text{--}1100\text{ см}^{-1}$  (рис. 1, а). При низком содержании натрия ( $R=0,42$  и  $K=1,43$ ) эта полоса имеет максимум около  $1030\text{ см}^{-1}$  и представляет собой суперпозицию двух близкорасположенных полос поглощения. При равном содержании бора и натрия в составе стекла ( $R=1$  и  $K=2$ ) у этой полосы четко проявляются два отдельных максимума около  $990\text{ см}^{-1}$  и  $1070\text{ см}^{-1}$ . При дальнейшем увеличении доли натрия и уменьшении доли бора в составе стекла ( $R=2,33$  и  $K=3,33$ ) наблюдается смещение максимума низкочастотного компонента обсуждаемой полосы от  $990$  до  $945\text{ см}^{-1}$  и рост относительной интенсивности ее высокочастотного компонента ( $1070\text{ см}^{-1}$ ). Одновременно отмечены и другие изменения ИК спектров: меняется форма и растет относительная интенсивность полосы с максимумом около  $470\text{ см}^{-1}$ , уменьшается интенсивность полосы с максимумом около  $1420\text{ см}^{-1}$ . Кроме того, для спектров всех натриевых стекол характерно присутствие нескольких слабых полос с максимумами в области  $700\text{--}800\text{ см}^{-1}$ , интенсивность которых также меняется при изменении состава стекол.

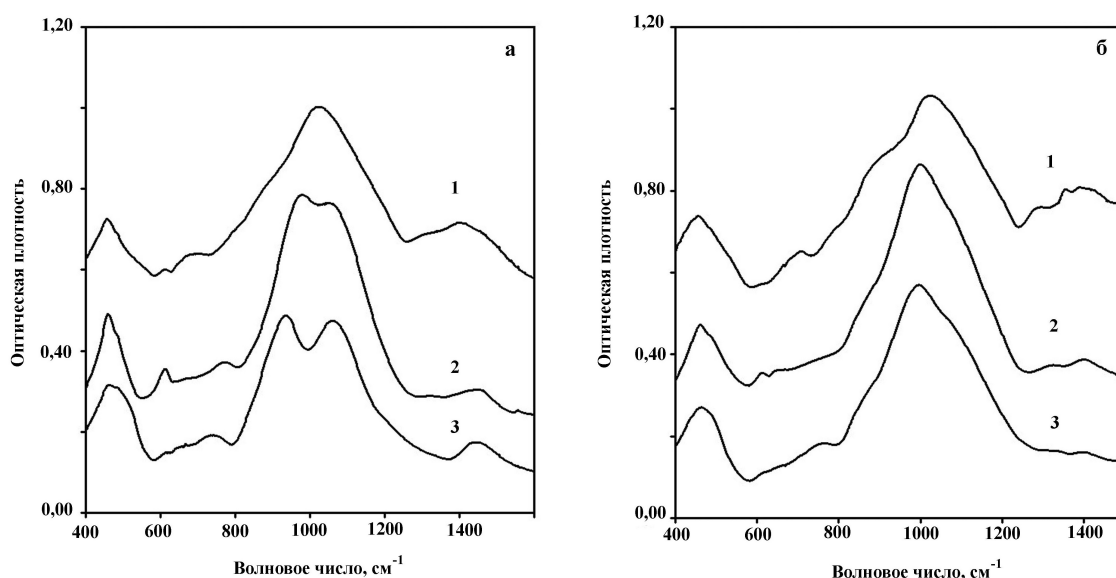


Рис. 1. Инфракрасные спектры стекол:

а – натриевые стекла: 1 –  $0,15\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,35\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{SiO}_2$ , 2 –  $0,25\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,25\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{SiO}_2$ , 3 –  $0,35\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,15\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{SiO}_2$ ;  
 б – калиевые стекла: 1 –  $0,15\text{K}_2\text{O} \cdot 0,35\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{SiO}_2$ , 2 –  $0,25\text{K}_2\text{O} \cdot 0,25\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{SiO}_2$ , 3 –  $0,35\text{K}_2\text{O} \cdot 0,15\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{SiO}_2$

В инфракрасных спектрах стекол калиевой системы доминируют полосы с максимумом около  $1035\text{ см}^{-1}$  с плечом около  $900\text{ см}^{-1}$  (см. рис. 1, б). При росте доли калия и снижении доли бора в составе стекла наблюдается изменение формы этой полосы и постепенное смещение ее максимума в область низких частот. Поведение полос около  $470\text{ см}^{-1}$  и в области  $700\text{--}800\text{ см}^{-1}$  стекол калиевой системы аналогично поведению этих полос в ИК спектрах стекол натриевой системы. Самая высокочастотная полоса ИК спектра калиевых стекол имеет максимум около  $1400\text{ см}^{-1}$  и, по сравнению с натриевой системой, демонстрирует более значительное снижение интенсивности при росте значения параметров  $R$  и  $K$ .

ИК полосы с области  $460\text{--}480$  и  $1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$  обусловлены деформационными и асимметричными валентными колебаниями связей Si–O–Si в сложных силикатных анионах, и рост их относительной интенсивности отражает увеличение относительной доли силикатной части структуры стекла [5]. Полоса около  $760\text{--}800\text{ см}^{-1}$  связана с проявлением симметричных и асимметричных валентных колебания Si–O и B–O–B, и рост ее интенсивности в спектре стекол с высоким значением  $R$  и  $K$  соответствует увеличению доли этих связей в структуре стекол. Поглощение в области  $940\text{--}980\text{ см}^{-1}$  обусловлено деформационными и асимметричными валентными колебаниями связи B–O в составе тетраэдров  $\text{BO}_4$  [8]. Поведение этой полосы в ИК спектрах стекол обеих систем указывает на уменьшение доли тетраэдров данного типа в структуре стекол. Полосы с максимумами около  $720$  и  $1420\text{ см}^{-1}$  связаны с деформационными и валентными колебаниями связи B–O в составе треугольников  $\text{BO}_3$  [5]. Низкая интенсивность этих полос в инфракрасных спектрах стекол с  $R=0,42$  и  $K=1,43$  ( $0,15\text{Na}_2\text{O}\cdot 0,35\text{B}_2\text{O}_3\cdot 0,5\text{SiO}_2$  и  $0,15\text{K}_2\text{O}\cdot 0,35\text{B}_2\text{O}_3\cdot 0,5\text{SiO}_2$ ) указывает на незначительную долю треугольников  $\text{BO}_3$  в структуре исследованных стекол, которая еще больше снижается при росте значений  $R$  и  $K$ .

#### Спектроскопия КР

При  $R=0,42$  низкочастотная область спектров КР натриевых и калиевых стекол подобна. Присутствует интенсивная полоса с максимумом около  $510\text{ см}^{-1}$  и набор близкорасположенных менее интенсивных полос с максимумами около  $640$ ,  $710$ ,  $770$  и  $810\text{ см}^{-1}$ . При  $R=1$  в этой области спектра КР стекол доминируют две близкие по интенсивности полосы. В спектре натриевого стекла их максимумы расположены около  $580$  и  $635\text{ см}^{-1}$ , тогда как в спектре калиевого стекла эти значения  $530$  и  $635\text{ см}^{-1}$ , соответственно. Наблюдаемое различие в форме обсуждаемых полос определяется значительным перекрыванием полос в спектре натриевого стекла. Полосы в области  $700\text{--}800\text{ см}^{-1}$  спектров КР обеих систем проецируются на высокочастотное плечо интенсивной полосы  $635\text{ см}^{-1}$  и прослеживаются слабо. При увеличении значения параметра  $R$  до  $2,33$  в этой части спектра КР натриевого стекла присутствуют интенсивная полоса с максимумом около  $600\text{ см}^{-1}$  и слабая полоса с максимумом около  $760\text{ см}^{-1}$ . В спектре калиевого стекла изменения связаны только с небольшим смещением максимумов полос до  $540$  и  $630\text{ см}^{-1}$ .

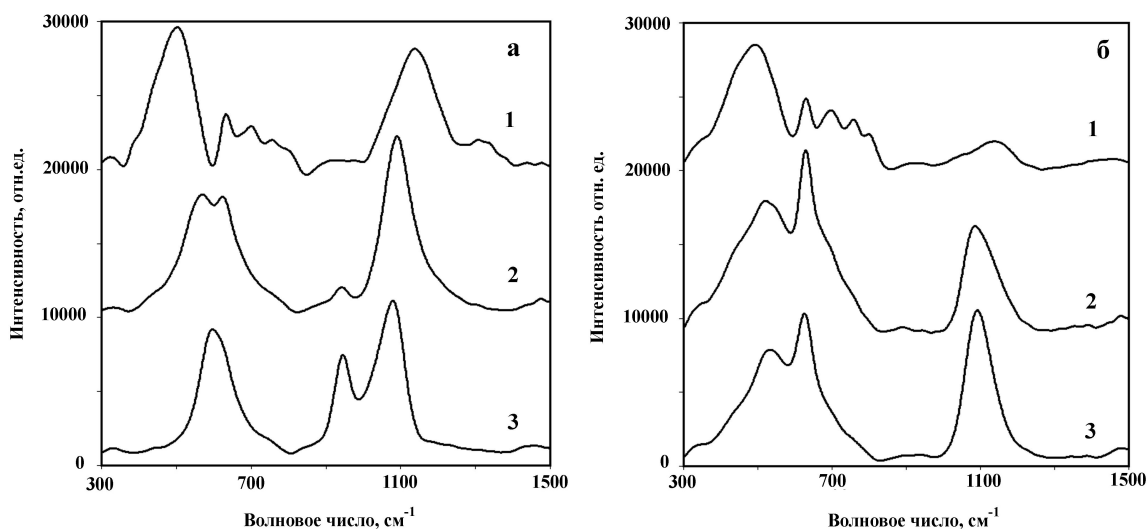


Рис. 2. Спектры КР стекол:

а – натриевые стекла: 1 –  $0,15\text{Na}_2\text{O}\cdot 0,35\text{B}_2\text{O}_3\cdot 0,5\text{SiO}_2$ , 2 –  $0,25\text{Na}_2\text{O}\cdot 0,25\text{B}_2\text{O}_3\cdot 0,5\text{SiO}_2$ , 3 –  $0,35\text{Na}_2\text{O}\cdot 0,15\text{B}_2\text{O}_3\cdot 0,5\text{SiO}_2$ ;  
 б – калиевые стекла: 1 –  $0,15\text{K}_2\text{O}\cdot 0,35\text{B}_2\text{O}_3\cdot 0,5\text{SiO}_2$ , 2 –  $0,25\text{K}_2\text{O}\cdot 0,25\text{B}_2\text{O}_3\cdot 0,5\text{SiO}_2$ , 3 –  $0,35\text{K}_2\text{O}\cdot 0,15\text{B}_2\text{O}_3\cdot 0,5\text{SiO}_2$

В высокочастотной части спектра КР натриевого стекла наблюдаются интенсивная полоса  $1150\text{ см}^{-1}$ . При увеличении содержания натрия в составе стекла в спектре наблюдается заметное уменьшение ширины этой полосы и смещение ее максимума в низкочастотную часть спектра, а также появление слабой полосы  $955\text{ см}^{-1}$ . При дальнейшем изменении состава максимум этой полосы смещается до  $1090\text{ см}^{-1}$ , и значительно растет интенсивность полосы  $955\text{ см}^{-1}$ . В спектре КР стекла состава  $0,15\text{K}_2\text{O}\cdot 0,35\text{B}_2\text{O}_3\cdot 0,5\text{SiO}_2$  эта часть спектра представлена слабой полосой с максимумом около  $1150\text{ см}^{-1}$  и слабым плечом около  $1050\text{ см}^{-1}$ . При переходе к стеклу состава  $0,35\text{K}_2\text{O}\cdot 0,15\text{B}_2\text{O}_3\cdot 0,5\text{SiO}_2$  наблюдается резкий рост этой полосы и смещением ее максимума до  $1100\text{ см}^{-1}$ .

В спектрах КР полоса с максимумом около  $560\text{--}600\text{ см}^{-1}$  связана с симметричными валентными и деформационными колебаниями мостиковых связей двух типов:  $\text{Si}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Si}$  и  $\text{Si}\text{--}\text{O}\text{--}\text{B}$ . Смещение максимума этой полосы, которое более заметно в спектрах натриевых стекол, свидетельствует об изменении типа мостиковых связей. Полоса  $630\text{--}635\text{ см}^{-1}$ , согласно данным [3, 9], обусловлена колебаниями мостиков  $\text{B}\text{--}\text{O}\text{--}\text{B}(\text{Si})$  в составе метаборатных анионов кольцевого типа и смешанных боросиликатных (данбургитовых и ридмергитовых) колец, состоящих с тетраэдров  $\text{SiO}_4$  и  $\text{BO}_4$ . Различие в поведении этой полосы в спектрах КР натриевых и калиевых стекол при увеличении значений параметров  $R$  и  $K$  свидетельствует о более значительном снижении доли бора в тетраэдрической координации в структуре натриевых стекол по сравнению с калиевыми стеклами.

При интерпретации полос в высокочастотной части учитывалось то, что полосы в области  $900\text{--}1200\text{ см}^{-1}$  обусловлены валентными колебаниями концевых группировок кремнекислородных тетраэдров  $Q^n$  с различным соотношением мостиковых и немостиковых атомов кислорода ( $n$  – число мостиковых атомов кислорода) [10]. Полосы с максимумами около  $950$  и  $1050\text{--}1150\text{ см}^{-1}$  были отнесены к валентным колебаниям немостиковых связей структурных единиц  $Q^2$  и  $Q^3$ , соответственно. По изменению интенсивности и формы этих полос сделан вывод о том, что структура стекла  $0,15\text{Na}_2\text{O}\cdot 0,35\text{B}_2\text{O}_3\cdot 0,5\text{SiO}_2$  по сравнению со структурой стекла  $0,15\text{K}_2\text{O}\cdot 0,35\text{B}_2\text{O}_3\cdot 0,5\text{SiO}_2$  характеризуется большей долей структурных единиц  $Q^3$  и, соответственно, более деполимеризована. При увеличении доли щелочного металла в составе стекол для стекол натриевой системы характерно рост доли структурных единиц  $Q^2$  и изменение ближайшего окружения структурных единиц  $Q^3$ . В структуре стекол калиевой системы имеет место рост только доли структурных единиц  $Q^3$ , а присутствие структурных единиц  $Q^2$  является незначительным.

### Заключение

Проведенный анализ изменения колебательных спектров синтезированных стекол указывает на то, что в структуре этих стекол значительная часть ионов натрия и калия играет роль компенсатора заряда четырехкоординированного бора и немостикового кислорода, связанного с кремнием в тетраэдрах  $\text{SiO}_4$ . Силикатная часть структуры натриевых стекол по сравнению с калиевыми стеклами является более деполимеризованной во всем диапазоне составов. Доля тетраэдров  $\text{BO}_4$ , образующихся с участием ионов щелочных металлов, выше в боратной части структуры калиевых стекол. Это соответствует более значительному перераспределению натрия, по сравнению с калием, в пользу силикатной части структуры стекол, что может быть следствием значительным различия в радиусе этих катионов.

*Работа выполнена при поддержке междисциплинарного проекта УрО РАН, гранта РНП (2.1.1/10727), РФФИ (грант 10–05–96029–р\_урал\_a) и контрактом на выполнение поисковых научно-исследовательских работ для государственных нужд № П–735.*

### Литература

1. Hench, L.L. High level waste immobilization forms / L.L. Hench, D.E. Clark, J. Campbell // Nuclear and Chemical waste management. – 1984. – Vol. 5. – P. 149–173.
2. Luckscheiter, B. Development of glasses for the vitrification of high level liquid waste (HLLW) in a joule heated ceramic melted / B. Luckscheiter, M. Nesovic // Waste Management. – 1996. – Vol. 16, № 7. – P. 571–578.
3. Furukawa, T. Raman spectroscopic investigation of sodium borosilicate glass structure / T. Furukawa, W.B. White // Journal of materials science. – 1981. – Vol. 16, № 10. – P. 2689–2700.

4. Du, L.S. Solid-state NMR study of metastable immiscibility in alkali borosilicate glasses / L.S. Du, J.F. Stebbins // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2003. – Vol. 315. – P. 239–255.

5. Wan, J. The Coordination State of B and Al of Borosilicate Glass by IR Spectra / J. Wan, J. Cheng, P. Lu // *Journal of Wuhan University of Technology Mater. Sci. Ed.* – 2008. – Vol. 23, № 3. – P. 419–421.

6. Строение боросиликатных стекломатериалов с высокими концентрациями оксидов натрия, железа и алюминия / А.А. Акатов, Б.С. Никонов, Б.И. Омельченко и др. // *Физика и химия стекла*. – 2009. – Т. 35, № 3. – С. 315–322.

7. Ferrand, K. Water diffusion in the simulated French nuclear waste glass SON68 contacting silica rich solutions: experimental and modeling / K. Ferrand, A. Abdelouas, B. Grambow // *Journal of Nuclear Materials*. – 2006. – Vol. 355. – № 3. – P. 54–67.

8. Xiu, T. Alkali-free borosilicate glasses with wormhole-like mesopores / T. Xiu, Q. Liu, J. Wang // *J. Mater. Chem.* – 2006. – № 16. – P. 4022–4024.

9. Manara, D. Advances in understanding the structure of borosilicate glasses: A Raman spectroscopy study / D. Manara, A. Grandjean, D.R. Neuville // *American Mineralogist*. – 2009. – Vol. 94, № 5–6. – P. 777–784.

10. McMillan, P. Structural studies of silicate glasses and melts-applications and limitations of Raman spectroscopy / P. McMillan // *American Mineralogist*. – 1984. – Vol. 69. – P. 622–644.

*Поступила в редакцию 7 апреля 2011 г.*

### INFLUENCE OF R AND K PARAMETERS ON ANIONIC STRUCTURE OF ALKALINE BOROSILICATE GLASSES

Features of structure alkaline borosilicate glasses with difference of values of parametres R and K was studies by methods of IR and Raman spectroscopy. Considerable distinction in distribution of cation-modifiers between various of structural units in sodium and potassium borosilicate glasses is established.

*Keywords: Borosilicate glasses, structure, spectroscopy.*

**Ermyashev Vyatcheslav Evgenevich** – PhD (Geochemistry), Head of subdepartment, Physical subdepartment. South Ural State University. 16, Turgeneva street, Zlatoust, 456000.

**Еремяшев Вячеслав Евгеньевич** – кандидат геолого-минералогических наук, заведующий кафедрой, кафедра физики, Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте. 456200, г. Златоуст, ул. Тургенева, 16.

E-mail: vee-zlat@mineralogy.ru

**Shabunina Lubov Alexandrovna** – Scientist, Department of research, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

**Шабунина Любовь Александровна** – научный сотрудник, Управление научных исследований, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: l\_shabunina@mail.ru