

СТРУКТУРА БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

О. Н. Королева¹, Л. А. Шабунина², В. Е. Еремяшев¹, В. Н. Быков¹

¹ – Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс, koroleva@mineralogy.ru

² – Южно-Уральский Государственный Университет, г. Миасс, l_shabunina@mail.ru

Бор не является основным элементом земной коры, однако, благодаря своим уникальным химическим свойствам он хорошо фракционируется в геологических процессах и формирует большие месторождения боратных минералов. В связи с этим боросиликатные стекла как модельные системы широко используются в экспериментальной минералогии и геохимии. Их изучение имеет также большое прикладное значение для разработки стёкол различного назначения и матриц для захоронения радиоактивных отходов.

Боросиликатные системы являются системами с двумя катионами-стеклообразователями, каждый из которых при взаимодействии с оксидами щелочных металлов может формировать свои собственные анионные группировки. Закономерности образования боратной и силикатной составляющей, а также их взаимодействие определяют основные структурные особенности и физико-химические свойства боросиликатных стекол и расплавов. Кроме того, свойства боросиликатных стекол определяются структурным состоянием бора в системе, который в зависимости от состава может изменять свое координационное число от трёх до четырёх. Варьирование концентрации бора в составе боросиликатов и изменение его координации позволяют в широких пределах управлять их свойствами, что представляет интерес с точки зрения их использования в качестве перспективных материалов в радиационном материаловедении.

Трёхкомпонентные стёкла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ были получены методом твердофазного синтеза из аморфного SiO_2 квалификации «чда», триоксида бора квалификации «осч» и карбоната Na_2CO_3 квалификации «хч». В работе были изучены образцы натриевоборосиликатных стекол с отношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ равным единице и разным содержанием SiO_2 . Шихту тщательно перемешивали в ступке со спиртом, высуши-

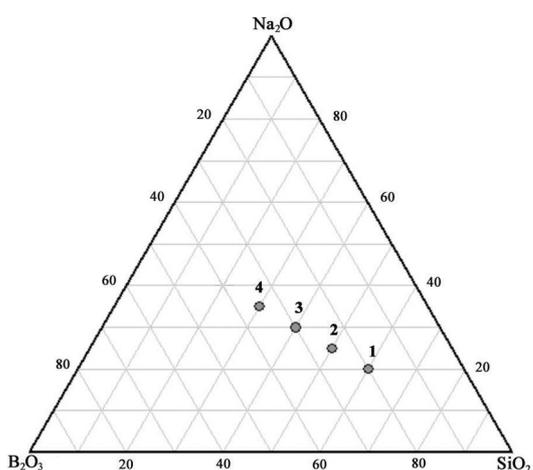


Рис. 1. Композиционная диаграмма трёхкомпонентной системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Точками обозначены составы синтезированных стекол.

вали и плавил в платиновом тигле в силитовой печи при температуре до 1473 К до полной гомогенизации расплава с последующей закалкой на воздухе. Синтезированные и изученные составы стекол отображены на рисунке 1.

Изучение структуры боросиликатных стёкол в зависимости от состава (система $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при содержании B_2O_3 от 15 до 35 %) проводили методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Для регистрации спектров комбинационного рассеяния использовался спектрометр iHR 320 Labram с микроскопом Olimpus BX41.

На рисунке 2 представлены спектры комбинационного рассеяния исследуемых стекол, полученные при комнатной температуре.

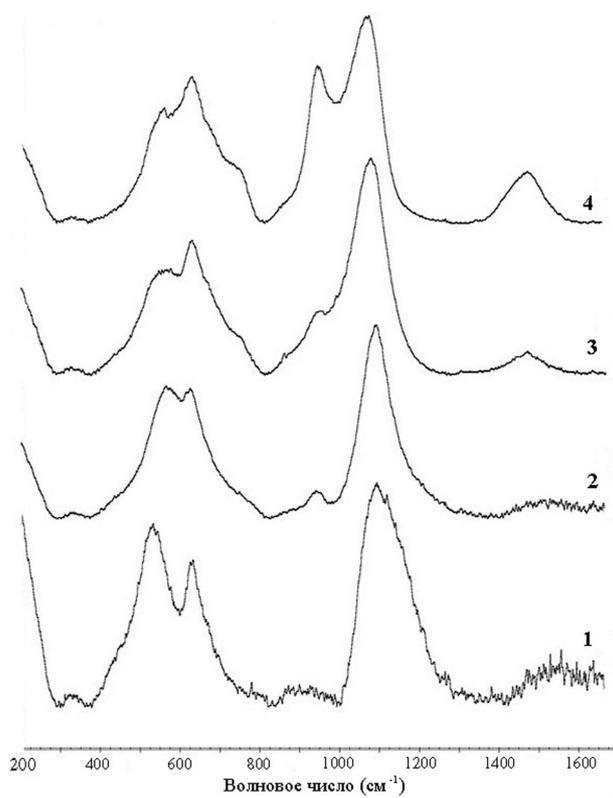


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния стекол состава $x\%Na_2O \cdot x\%B_2O_3 \cdot (100-2x)\%SiO_2$, где $x = 20$ (1), 25 (2), 30 (3), 35 (4).

преимущественно объединены в слои, состоящие из единиц Q^3 . При увеличении содержания оксида бора происходит деполимеризация структуры и образование цепочечных анионных группировок из структурных единиц Q^2 .

В низкочастотной области спектра полоса 530 см^{-1} , которая является основной в стекле с 20 % B_2O_3 , связана с симметричными валентными и частично деформационными колебаниями мостиков Si-O-Si [Анфилогов и др., 2005]. Полоса в области $610\text{--}630\text{ см}^{-1}$ обусловлена колебаниями метаборатных анионов кольцевого типа [Kamitsos et al., 1989]. При добавлении оксида бора в низкочастотной области спектров происходит изменение соотношения интенсивностей полос 530 и 630 см^{-1} , что соответствует увеличению содержания боратных группировок в стекле. Новая полоса с максимумом около 770 см^{-1} , которая явно видна в стеклах с высоким содержанием B_2O_3 обусловлена колебаниями четырёхкоординированного бора [Konijnendijk and Stevels, 1975].

В области колебаний боратных группировок наблюдается сложная полоса с максимумом 1490 см^{-1} , которая в основном связана с колебаниями треугольников BO_3 с одним немостиковым атомом кислорода [Kamitsos et al., 1989]. Интенсивность данной полосы и соответственно содержание этих структурных единиц растут с увеличением содержания B_2O_3 и Na_2O в стекле.

Работа выполнена при поддержке междисциплинарного проекта УрО РАН, гранта молодых ученых УрО РАН и гранта РНП 2.1.1/5741.

Литература

- Анфилогов В. Н., Быков В. Н., Осипов А. А. Силикатные расплавы, 2005.
 Kamitsos E. I., Chryssikos G. D., Karakassides M. A. New insights into the structure of alkali borate glasses // XV International Congress on Glass, Leningrad, 1989. V. 1b. P. 34–37.
 Konijnendijk W. L., Stevels J. M. The structure of borate glasses studied by Raman scattering // J. Non-Crystalline Solids, 1975. V. 18. P. 307–331.

Анализируя данные КР-спектроскопии боросиликатных стекол условно можно выделить три области: $300\text{--}800\text{ см}^{-1}$, $800\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ и $1250\text{--}1700\text{ см}^{-1}$. В области колебаний силикатных группировок ($800\text{--}1250\text{ см}^{-1}$) полосы обусловлены валентными колебаниями концевых группировок кремнекислородных тетраэдров Q^n с различным соотношением мостиковых и немостиковых атомов кислорода (n – число мостиковых атомов кислорода).

В спектре состава $20\%Na_2O \cdot 20\%B_2O_3 \cdot 60\%SiO_2$ в области характеристических колебаний силикатных группировок наблюдается одна основная полоса около 1080 см^{-1} , обусловленная валентными колебаниями немостиковых связей структурных единиц Q^3 . При добавлении оксида бора наблюдается уменьшение интенсивности этой полосы и увеличение полосы 950 см^{-1} , что обусловлено образованием структурных группировок Q^2 . При малом содержании B_2O_3 кремнекислородные тетраэдры