

# СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ НАТРИЕВО-БАРИЕВЫХ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

*В. Е. Еремяшев<sup>1</sup>, В. Н. Быков<sup>2</sup>, О. Н. Королева<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> – Южно-Уральский Государственный Университет, г. Златоуст

<sup>2</sup> – Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс, *vee-zlat@mineralogy.ru*

Технология иммобилизации радионуклидов связана с использованием стеклообразных матричных материалов на основе боросиликатных стекол. Из всего многообразия боросиликатных стекол, обсуждаемых как возможные матрицы для иммобилизации, выделяются два вида стекол:

– боросиликатные стекла, содержащие только два катиона-сеткообразователя (В, Si), но с широким спектром катионов-модификаторов как из щелочных металлов (Li, Na, K), так и щелочноземельных (Ca, Ba);

– многокомпонентные стекла, содержащие три и более разных видов катионов-сеткообразователей: Si, B, Al, Fe.

Структура и свойства стекол этих систем сильно зависят от присутствия дополнительных компонентов и процессов их замещения. Анализ результатов многочисленных исследований позволил сделать вывод о том, что в технологическом плане наиболее перспективными являются боросиликатные системы, содержащие только два катиона-сеткообразователя (В, Si), в составе которых содержание SiO<sub>2</sub> составляет около 40–60 мол. %. В рамках данного исследования было изучено влияние замещения натрия барием на анионную структуру боросиликатных стекол с мольной долей SiO<sub>2</sub> равной 50 мол. %. Стекла для данного исследования были получены из реактивов SiO<sub>2</sub> квалификации «чда», В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> квалификации «осч», BaO и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> квалификации «хч». 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 до 1200 °С в течение 3–10 часов до полной гомогенизации расплава. Высокая скорость охлаждения при закалке достигалась отливкой расплава в металлическую форму.

Исследование структурных особенностей полученных боросиликатных стекол было выполнено методами инфракрасной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния. Также был опробован метод импульсной катодолюминесценции. Исследование методом ИК спектроскопии проводилось с использованием стандартной методики с прессованием в KBr. ИК спектры пропускания регистрировались на однолучевом ИК Фурье-спектрометре NEXUS. Для регистрации спектров комбинационного рассеяния использовался спектрометр iNR 320 Labram с микроскопом Olimpus VX41. Спектры были получены в результате сложения 20 промежуточных спектров со временем накопления 30 секунд. Для возбуждения ИКЛ использовался катодолюминесцентный импульсный анализатор веществ «КЛАВИ-Р». Облучение проводилось пакетом из 32 импульсов. Спектр люминесценции регистрировался в оптическом интервале длин волн (390–800 нм).

В ИК спектре натриевого стекла наблюдается интенсивная полоса поглощения сложной формы с максимумом около 770 и 970 см<sup>-1</sup>, связанная с колебаниями четырёхкоординированного бора и симметричными валентными колебаниями немостиковых связей Si-O<sup>-</sup>, соответственно, и полосы более низкой интенсивности с максимумом около 1070 см<sup>-1</sup>, обусловленная антисимметричными валентными колебаниями мостиков Si-O-Si(B). При замещении натрия на барий наблюдается изменение формы основной полосы и смещение его максимума до 1010 см<sup>-1</sup>. Одновременно наблюдается появление и рост интенсивности полосы с максимумом 1420 см<sup>-1</sup>, связанной с колебанием связи В-О в составе треугольников BO<sub>3</sub> с одним немостиковым атомом кислорода. Данные изменения спектра были интерпретированы как

следствие увеличения доли немостиковых связей, как в силикатной, так и боратной части структуры стекла.

При интерпретации спектров КР учитывалось то, что в высокочастотной части спектра (800–1250 см<sup>-1</sup>) полосы обусловлены валентными колебаниями концевых группировок кремнекислородных тетраэдров Q<sup>n</sup> с различным соотношением мостиковых и немостиковых атомов кислорода. В спектре КР стекла состава 25%Na<sub>2</sub>O·25%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·50%SiO<sub>2</sub> в этой области наблюдается одна интенсивная полоса с максимумом около 1080 см<sup>-1</sup>, обусловленная валентными колебаниями немостиковых связей структурных единиц Q<sup>3</sup>, и менее интенсивная полоса с максимумом около 950 см<sup>-1</sup>, связанная с валентными колебаниями немостиковых связей структурных единиц Q<sup>2</sup>. Слабая полоса с максимумом 1490 см<sup>-1</sup> связана с колебаниями треугольников BO<sub>3</sub> с одним немостиковым атомом кислорода. В низкочастотной области спектра присутствие полос с максимумами около 530 см<sup>-1</sup> и 630 см<sup>-1</sup> связано с симметричными валентными и деформационными колебаниями мостиков Si-O-Si и метаборатных анионов кольцевого типа. При частичном замещении натрия барием (6.25%BaO·18.75%Na<sub>2</sub>O·25%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·50%SiO<sub>2</sub> и 12.5%BaO·12.5%Na<sub>2</sub>O·25%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·50%SiO<sub>2</sub>) в спектре стекла наблюдается значительное уширение и смещение основной высокочастотной полосы. Эти изменения были интерпретированы как результат замещения натрия барием в роли координатора немостиковых связей в составе структурных единиц Q<sup>2</sup> и Q<sup>3</sup>.

В пользу этого вывода о замещении свидетельствует появление в спектре ИКЛ плеча с максимумом 530 см<sup>-1</sup>. Это плечо, как и доминирующую полосу с максимумом около 450 см<sup>-1</sup>, можно связать с катодолюминесценцией, центрами которой являются немостиковые атомы кислорода в составе связей M-O-(Si)B в структуре этих стекол.

*Работа выполнена при поддержке междисциплинарного проекта УрО РАН и гранта РНП 2.1.1/5741.*