

ВЛИЯНИЕ КАЛЬЦИЯ И БАРИЯ НА ПОВЕДЕНИЕ ВОДЫ В НАТРИЕВОМ БОРОСИЛИКАТНОМ СТЕКЛЕ

В.Е. Еремяшев, Л.А. Шабунина, Т.П. Салова

Методами колебательной спектроскопии изучено влияние катионов кальция и бария на растворимость воды в натриевом боросиликатном стекле. Установлены водные формы, образующиеся в стеклах при их взаимодействии с водой, и показано влияние структурных факторов на поведение воды в стеклах изученных составов.

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

Введение

В настоящее время появились данные о значительных недостатках матриц на основе боросиликатных стекол для иммобилизации радиоактивных отходов. Несмотря на отмечаемые всеми достоинства, такие как высокая радиационная устойчивость и простая технология производства этих матриц [1, 2], на первый план вышли их недостаточно высокая химическая, термическая и гидротермальная устойчивость при длительном хранении [1, 3–5]. Решение проблемы повышения гидротермальной устойчивости матриц требует дополнительного исследования поведения модельных боросиликатных стекол при взаимодействии с водой. С целью выявления факторов, определяющих устойчивость боросиликатных стекол при гидротермальном воздействии, нами было исследовано влияние замещения натрия кальцием и барием в составе боросиликатных стекол на поведение воды в этих стеклах при их высокотемпературном насыщении.

Экспериментальная часть

В работе были синтезированы и изучены безводные и водосодержащие стекла, в составе которых катионы натрия частично замещались катионами кальция и бария (табл. 1). Синтез проводился из реактивов SiO₂ квалификации «ч.д.а.», B₂O₃ квалификации «о.с.ч.», CaO, BaO и Na₂CO₃ квалификации «х.ч.». Исходные реактивы, взятые в соответствующих пропорциях, тщательно перемешивали в фарфоровой ступке со спиртом, просушивали при температуре 100–150 °С и плавил в платиновом тигле в электрической печи с нихромовым нагревателем при температуре 1200 °С или с нагревателями из карбида кремния при температуре 1350 °С (стекла с высоким содержанием кальция и бария). Синтез водосодержащих стекол проводился в платиновых ампулах объемом 1 см³ закалкой расплава. Предварительно наплавленное стекло измельчалось, и навеска полученной шихты помещалась внутрь ампулы вместе с дистиллированной водой. Опыты проводились на высокотемпературной газовой многоампульной установке с внутренним нагревом и специальным устройством для быстрого сброса давления [6]. Продолжительность опытов составляла 4 часа, в течение которых поддерживалась температура (1000±10) °С и давление (1500±50) бар. Закалка полученного водосодержащего расплава производилась резким сбросом температуры и давления. Для исключения влияния внешних факторов во время опытов проводился весовой контроль герметичности ампул. Вывод об однородности полученных водосодержащих стекол был сделан после их оптического обследования с помощью микроскопа.

Таблица 1

Химический состав синтезированных стекол

№	Образец	Состав	Содержание компонентов, мас.%				
			Na ₂ O	CaO	BaO	B ₂ O ₃	SiO ₂
1	4Na	0,25Na ₂ O·0,25B ₂ O ₃ ·0,5SiO ₂	0,246	–	–	0,277	0,477
2	2Na2Ca	0,125Na ₂ O·0,125CaO·0,25B ₂ O ₃ ·0,5SiO ₂	0,125	0,113	–	0,279	0,483
3	2Na2Ba	0,125Na ₂ O·0,125BaO·0,25B ₂ O ₃ ·0,5SiO ₂	0,104	–	0,258	0,234	0,404

Общее содержание воды в полученных стеклах определялось по изменению их массы при прокаливании в платиновых микротиглях при температуре 1000 °С в печи с нихромовым нагревателем. Распределение воды между ее формами, образующимися в полученных водосодержащих стеклах, было изучено методом ИК-спектроскопии в ближней области. Изучение и сравнение особенностей строения исходных безводных и водосодержащих стекол было выполнено методами ИК-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР). Для регистрации ИК и спектров КР из образцов стекол были изготовлены плоскопараллельные пластины толщиной 0,2–0,5 мм, которые были отшлифованы и отполированы с двух сторон. ИК-спектры пропускания регистрировались на однолучевом ИК Фурье-спектрометре Nexus 870 в диапазонах 400–2000 см⁻¹ и 4000–8000 см⁻¹ (область составных частот и обертонов фундаментальных колебаний молекулярной воды и ОН групп). Для накопления и первичной обработки спектров было использовано программное обеспечение OMNIC. Для регистрации спектров комбинационного рассеяния в интервале от 300 до 1100 см⁻¹ использовался спектрометр iHR 320 Labram с микроскопом Olimpus BX41. Возбуждение спектров производилось гелий-неоновым лазером ($\lambda = 632,8$ нм). Спектры были получены в результате сложения 30 сканов со временем экспозиции каждого отдельного скана 30 секунд. Для выявления формы полос и определения их интенсивности были выполнены процедуры вычитания фона и разложения полос на линии гауссовской формы.

Результаты и их обсуждение

Установлено, что максимальная растворимость воды в натриевом боросиликатном стекле, выбранного для исследования состава, составляет 12,9 мас. % (табл. 2). При замещении натрия катионами кальция и бария в составе стекла наблюдается снижение растворимости воды: до 9,1 мас. % в кальцийсодержащем стекле и до 8,6 мас. % – в барийсодержащем стекле.

Таблица 2

Характеристика полос в ИК-спектрах синтезированных водосодержащих стекол

Образец	H ₂ O, мас. %	Положение максимума, см ⁻¹							
		4550–4590		4710–4730		5080–5120		5200–5220	
		A	A*	A	A*	A	A*	A	A*
4Na	12,9	0,073	36,6	0,039	7,6	0,080	33,4	0,108	22,3
2Na2Ca	9,1	0,098	45,5	0,066	13,4	0,082	25,3	0,109	15,8
2Na2Ba	8,6	0,061	36,1	0,051	15,5	0,065	28,3	0,108	20,1

A – линейная интенсивность полос, A* – интегральная интенсивность полос.

В ИК-спектрах пропускания в ближней области полученных водонасыщенных стекол наблюдаются три полосы поглощения с максимумами около 5200–5220, 4710–4730 и 4550–4590 см⁻¹ (рис. 1). При замещении натрия катионами кальция и бария прослеживается снижение относительной интенсивности полос 4550–4590 и 5200–5220 см⁻¹ и рост относительной интенсивности полосы 4710–4730 см⁻¹.

Полоса 5200–5220 см⁻¹, доминирующая в спектрах всех стекол, характерна для водосодержащих силикатных стекол. Она обусловлена колебаниям связей в молекуле воды [7], и ее присутствие в ИК-спектрах связано с тем, что часть воды в стеклах находится в молекулярной форме. Асимметрия этой полосы со стороны низких частот связана с влиянием межмолекулярного взаимодействия молекул воды между собой и с элементами анионной структуры стекла. В результате разложения полоса 5200–5220 см⁻¹ на линии гауссовской формы были выявлены два ее компонента, соответствующие «связанной» и «свободной» воде в молекулярной форме в силикатной части структуры стекол. Присутствие полосы 4710–4730 см⁻¹ в ИК-спектрах ранее изученных боратных стекол, гидратировавшихся при длительном хранении на воздухе, позволило нам приписать эту полосу в спектрах синтезированных боросиликатных стекол воде, растворенной в молекулярной форме в боратной части их структуры. Структурная интерпретация третьей полосы поглощения с максимумом вблизи 4550–4590 см⁻¹ хорошо установлена [7]. Данная полоса обусловлена колебаниями Si–ОН групп в силикатной части структуры стекол. Процесс образования этих гидроксильных групп, как правило, связан или с разрывом мостиковых связей Si–O–Si и деполимеризацией структуры стекла, или с протонно-катионным обменом [8]. В работе [9] было сделано предположение о том, что вероятность образования в структуре щелочно-

боратных стекол связанных гидроксильных групп мала. Это объясняет отсутствие в спектрах исследованных боросиликатных стекол полос, связанных с гидроксильными группами в боратной части структуре стекол.

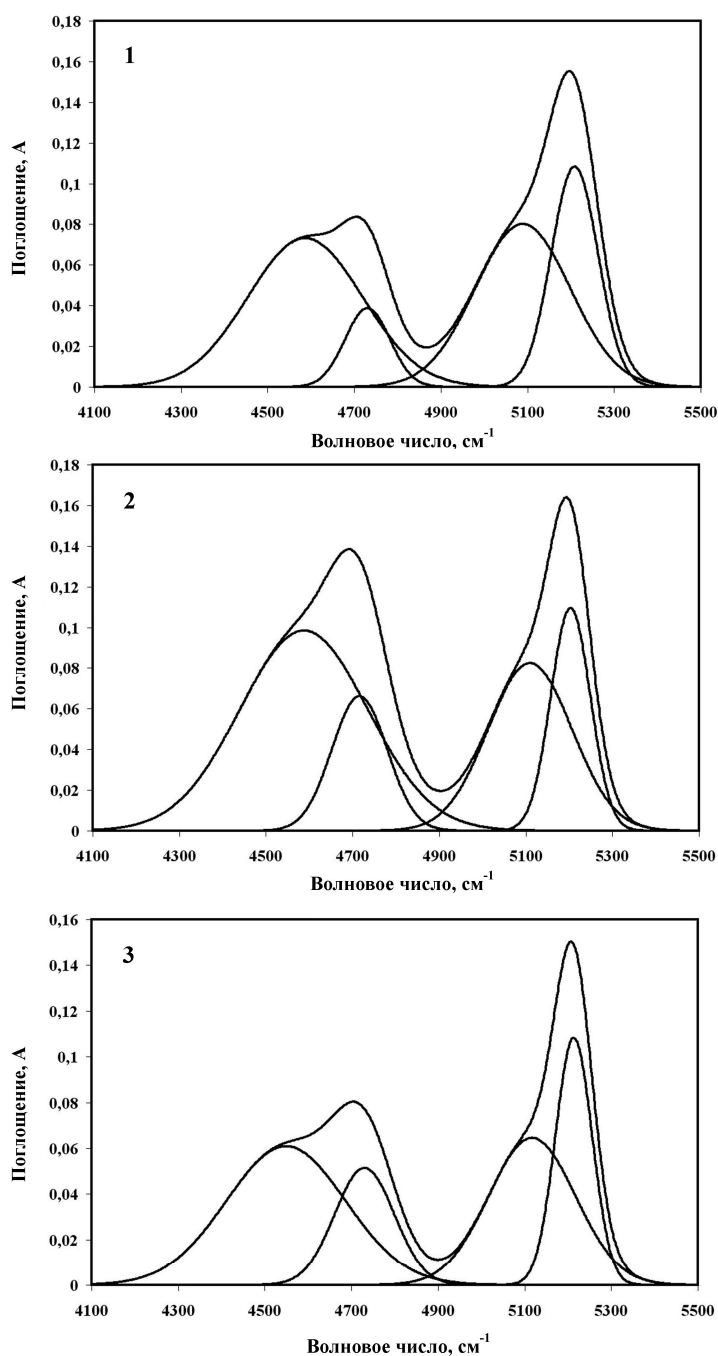


Рис. 1. ИК-спектры пропускания водосодержащих стекол.
Номера образцов соответствуют табл. 1

Наблюдаемое изменение интенсивности обсуждаемых полос (см. табл. 2) указывает на то, что уменьшение растворимости воды в кальций и барийсодержащих стеклах происходит за счет воды, связанной с силикатными единицами структуры стекол. По линейным и интегральным интенсивностям полос в ИК-спектрах полученных стекол было определено соотношения воды в молекулярной и гидроксильной форме. В результате установлено, что в кальцийсодержащем стекле изменение содержания воды связано с уменьшением ее доли только в молекулярной форме, а снижение содержания воды в барийсодержащем стекле происходит как за счет воды в молекулярной форме, так и за счет гидроксильных групп.

Ранее в работе [10] по результатам анализа ИК- и КР-спектров безводных стекол нами был сделан вывод о том, что при замещении натрия катионами кальция и бария в структуре натриевого боросиликатного стекла $0,25\text{Na}_2\text{O}-0,25\text{B}_2\text{O}_3-0,5\text{SiO}_2$ имеет место уменьшение доли мостиковых связей Si–O–Si и B–O–B. Это происходит за счет разрыва этих связей с формированием немостиковых связей Si–O– и B–O– в составе силикатных структурных единиц и метаборатных треугольников $\text{BO}_{2/2}\text{O}$. Это способствует значительному обособлению боратной части структуры стекла, приводит к уменьшению степени полимеризованности его силикатной части. Сопоставление ИК- и КР-спектров синтезированных нами исходных безводных и водонасыщенных стекол (рис. 2 и 3) выявило, что процесс взаимодействия с водой не оказывает значительного влияния на структуру данных стекол. Наблюдаемое в спектрах изменение формы и интенсивности полос обусловлено увеличением разброса значений длин и углов мостиковых и немостиковых связей без изменения доли основных структурных единиц. Это является следствием того, что значительная часть воды растворяется в стекле в молекулярной форме и не оказывает влияния на структуру стекла. В образовании гидроксильных групп участвует меньшая часть растворенной воды, причем формирование Si–OH групп не приводит к заметным изменениям сетки стекла. Это объясняется тем, что их образование происходит не только за счет разрыва мостиковых связей, но и за счет протонно-катионного обмена с участием уже существующих немостиковых атомов кислорода, координированных катионами натрия, кальция и бария.

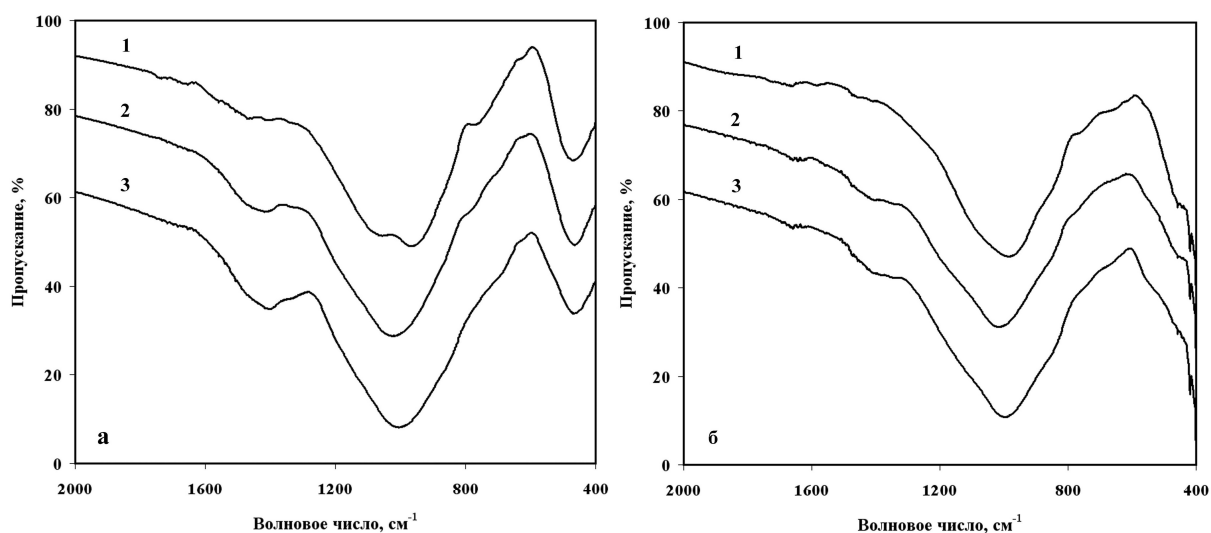


Рис. 2. ИК-спектры исходных (а) и водонасыщенных (б) стекол. Номера образцов соответствуют табл. 1

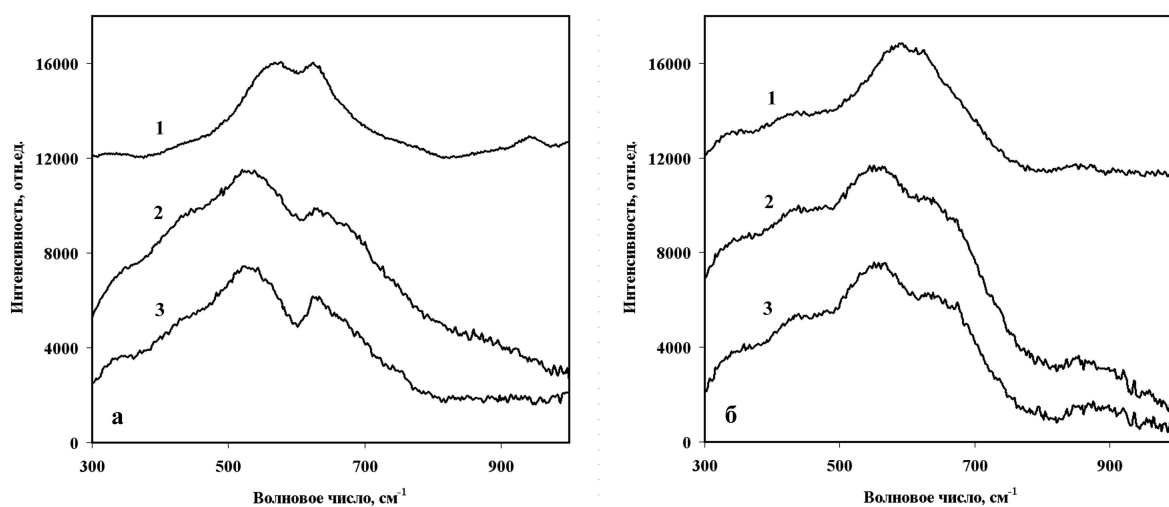


Рис. 3. Спектры КР исходных (а) и водонасыщенных (б) стекол. Номера образцов соответствуют табл. 1

Заключение

В боросиликатных стеклах при замещении натрия кальцием и барием наблюдается уменьшение растворимости воды в стекле, что обусловлено отличием анионной структуры натриевого и кальций- и барийсодержащих боросиликатных стекол. В полученных водосодержащих боросиликатных стеклах присутствуют гидроксильные группы и вода в молекулярной форме. Гидроксильные группы представлены только Si–ОН группами, а молекулярная вода – двумя разновидностями, которые связаны с силикатными и боратными структурными единицами стекол. Изменение растворимости воды в исследованных стеклах происходит за счет уменьшения ее содержания в силикатной части их структуры. В кальцийсодержащем стекле это происходит за счет уменьшения доли воды в молекулярной форме, а в барийсодержащем стекле – за счет воды в молекулярной форме и гидроксильных групп.

Работа выполнена при поддержке междисциплинарного проекта УрО РАН, гранта РНП (2.1.1/10727), РФФИ (гранты 10–05–96029–р_урал_а, 12–05–00293–а) и в рамках контракта 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. Стефановский, С.В. Характеристика стеклокристаллического материала, полученного при остекловывании имитатора железосодержащих высокоактивных отходов в холодном тигле / С.В. Стефановский, Б.С. Никонов, Дж.К. Марра // Физика и химия стекла. – 2007. – № 6. – С. 798–810.
3. Экспериментальная и техническая петрология / Е.Н. Граменицкий, А.Р. Котельников, А.М. Батанова и др. – М.: Научный Мир, 2000. – 416 с.
4. Ferrand, K. Water diffusion in the simulated French nuclear waste glass SON 68 contacting silica rich solutions: experimental and modeling / K. Ferrand, A. Abdelouas, B. Grambow // Journal of Nuclear Materials. – 2006. – Vol. 355, № 1–3. – P. 54–67.
5. Water penetration mechanisms in nuclear glasses by X-ray and neutron reflectometry / D. Rebis-coul, F. Rieutord, F. Ne et al. // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2007. – Vol. 353. – P. 2221–2230.
6. Эпельбаум, М.Б. Многоампульная установка высокого газового давления с револьверным устройством для быстрой закалки / М.Б. Эпельбаум, М.А. Иванов, Е.В. Фокеев // Очерки физико-химической петрологии. – М.: Наука. – 1991. – Вып. 17. – С. 141–44.
7. Stolper, E.M. The specification of water in silicate melts / E.M. Stolper // Geochim. et Cosmo-chim. Acta. – 1982. – Vol. 46, № 12. – P. 2609–2620.
8. Simakin, A.G. Mechanism of water solubility in glasses albite-netheline system / A.G. Simakin, V.E. Eremiashev, T.P. Salova // Mineralogy and Petrology. – 2010. – Vol. 99, № 3–4. – P. 279–285.
9. Shelby, J.E. Diffusion and solubility of water in alkali borate glasses / J.E. Shelby // Phys. Chem. Glasses. – 2003. – Vol. 44, № 2. – P. 106–112.
10. Еремяшев, В.Е. Изучение влияния замещения катиона натрия катионами щелочноземельных металлов на структуру боросиликатных стекол / В.Е. Еремяшев, А.А. Осипов, Л.М. Осипова // Стекло и керамика. – 2011. – № 7. – С. 3–7.

Поступила в редакцию 21 мая 2011 г.

EFFECT OF CALCIUM AND BARIUM ON THE BEHAVIOR OF WATER IN SODIUM BOROSILICATE GLASS

The effect of alkaline earth cations on the solubility of water in the sodium borosilicate glasses was investigated by the methods of vibrational spectroscopy. The water's forms were established in the syntheses hydrous glasses. Influence of the structural factors on the behavior of water in the glasses studied compositions was shown.

Keywords: borosilicate glasses water structure spectroscopy.

Физическая химия

Eremyashev Viatcheslav Evgenevich – PhD (Geo&Min), Head of subdepartment, Physical subdepartment. South Ural State University. 16, Turgeneva street, Zlatoust, 456200.

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

Salova Tamara Pavlovna – Scientist, Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Science. 142432, Academica Osypuana ul., 4, Chernogolovka, Moscow region, Russian Federation

Chernolovka, Noginsky region, Moscow district.

Салова Тамара Павловна – старший научный сотрудник, Институт экспериментальной минералогии. 142432, г. Черноголовка Ногинского района Московской области, ул. Академика Осипяна, 4.

E-mail: salova@iem.ac.ru