



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ДЕПАРТАМЕНТ ПО ФИЗИКОМАТЕМАТИЧНИ И ТЕХНИЧЕСКИ НАУКИ

КАТЕДРА „ФИЗИКА”

инж. Иван Георгиев Петров

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

МНОГОКОМПОНЕНТНИ ОКСИДНИ СЪЪКЛА С УЧАСТИЕ НА ЙОНИ НА ТЕЖКИ МЕТАЛИ

за придобиване на образователната и научна степен „доктор”

по научна специалност № 5.10 Химични технологии (Технология на силикатите,
свързващите вещества и труднотопимите неметални материали)

Научни ръководители: доц. д-р Елена Кашчиева
 проф. дхн Янко Димитриев

Научно жури: 1. проф. д-р инж. Пламен Петков - председател, рецензент
 2. доц. д-р инж. Ана Станева
 3. проф. д-р инж. Любомир Лаков
 4. доц. д-р Ангелина Иванова
 5. доц. д-р инж. Емилия Балабанова - рецензент

София, 2014

Дисертационният труд е написан на 122 страници и съдържа 68 фигури и 18 таблици. Цитирани са 171 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет на защита на заседание на катедра „Физика“, състояло се на 10. 06. 2014.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 10 Ноември 2014г. от 14.00 часа в зала 424, сграда А на Химикотехнологичен и металургичен университет, София

Материалите са на разположение на интересующите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности“, стая 406, етаж 4, сграда „А“ на ХТМУ.

УВОД

Ефективното функциониране на енергетиката е жизнено важно за всяка икономика. Енергията присъства като съществен елемент във всеки краен продукт и в бита. Икономически ефективното и сигурно енергоснабдяване, съобразено с опазване на околната среда, е основна предпоставка за устойчиво развитие. Понастоящем ядрените реактори са между основните източници за производство на електроенергия. В началото на 2014 година в света се експлоатират 435 ядрени реактора с инсталирана мощност от 371 973 MW, като в процес на изграждане са още 72 реактора. В България в момента функционират 2 реактора тип ВВЕР 1000, чиито дял на произведената електроенергия в националното електропроизводство за годината е около 34%.

Въпреки че ядрената енергия е един от основните устойчиви и екологично обосновани източници на енергия, още от началото на нейното приложение управлението на генерираните радиоактивни отпадъци е основен проблем, тъй като продуктите на делене и актинидите, образувани в процеса на облъчване на горивото в ядрен реактор, представляват само 5% от масата на отработеното гориво, но съдържат около 98 % от радиоактивността му. Ето защо основна цел при управлението на тези радиоактивни отпадъци е съхраняването и изолирането им от околната среда и човека.

Един от материалите с подходящи за кондициониране на радиоактивни отпадъци свойства, като стабилност, дълготрайност, якост на натиск, устойчивост на йонизиращи лъчения, адекватна термична кондуктивност и ниска степен на измиваемост, са застъклените матрици за имобилизация [1]. През последните 40 години са извършени редица изследвания относно синтеза на многокомпонентни оксидни стъкла за имобилизация на радиоактивни отпадъци [2,3]. Установено е, че един от основните проблеми при създаването на подходящи матрици е сепарирането в многокомпонентните системи на кристални алкално или алкалоземни молибдатни структури, които се характеризират с висока разтворимост.

Целта на настоящата дисертация е да се синтезират моделни многокомпонентни оксидни стъкла с участие на MoO_3 , аналогични на използваните в световната практика за имобилизация на радиоактивни отпадъци и да се изследват стъклообразуването, тенденцията към течнофазово разслояване и кристализацията.

1. ИЗВОДИ ОТ ЛИТЕРАТУРНИЯ ОБЗОР

Боросиликатните стъкла, използвани широко при имобилизацията на високоактивни отпадъци (ВАО), съдържат оксиди на около 30 елемента, сред които е и молибденът. През 70-те години на двадесети век се въвежда нов тип ядрено гориво (МОХ), в което като стабилизиращ елемент във фиксиращата матрица на горивните елементи се използва MoO_3 . За разлика от повечето продукти на ядрено делене, концентрацията на Мо в тези стъкла обикновено е под 1 wt%. Над тази концентрация той участва в образуването на жълта фаза в стъклото, която се формира на етапа на стопяване чрез разслояване на разтопените соли в боросиликатната стопилка. Тази фаза съдържа молибдати, като Cs-молибдат, който концентрира Cs-137 и хромати, на които се дължи жълтият цвят на кристалните структури след тяхното охлаждане [4]. Цезиевите молибдати се образуват по време на окислението на отработено ядрено гориво [5]. В момента са известни 14 цезиево-молибдатни структури [6]. При образуването на такива алкално молибдатни структури, поради тяхната голяма разтворимост във вода, наблюдаваното фазово разслояване на молибдатната фаза, значително намалява химическата устойчивост на матрицата за имобилизация на ВАО и увеличава забележимо нейната измиваемост по отношение на радионуклидите, съдържащи се в нея. Понастоящем въпросът за ниската разтворимост на Мо в ядрените стъкла все още не е изяснен, въпреки важността на проблема в процеса на управление на ВАО. Основни изследвания, свързани с преодоляване на проблемите, които произтичат от присъствието на високи концентрации на MoO_3 във ВАО (поява на течнофазово разслояване и кристализация на водоразтворими алкални молибдати), са проведени от редица научни групи, в т.ч:

- G.Calas et al., *Structural role of molybdenum in nuclear glasses: an EXAFS study*, *J.Nuclear Materials*, **322**, (2003), 15–20 [4]
- O.Fabrichnaya, *Cesium – Molybdenium – Oxygen*, *Landolt – Börnstein Database Springer-Verlag*, **11C4**, (2007), p 244-259 [5]
- T.Taurines et al., *Synthesis of powellite-rich glasses for high level waste immobilization*, "Conference on the Structure of Non-Crystalline Materials", (2010) [7]
- R.J.Hand et al., *Europe. Soc. Glass Sci. Techn.*, **46 (2)**, (2005), p 121. [8]
- N.Henry et al., *Pinet Heat treatments versus microstructure in a molybdenum-rich borosilicate*, *J. Non-Cryst. Solids* 333, (2004), p 199-205 [9]
- D.Caurant et al., *Effect of Molybdenum on the Structure and on the Crystallization of $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O--CaO--B}_2\text{O}_3$ Glasses*, *JACS*, Vol 90, Issue 3, 774–783, (2007) [10]
- M.Magnin et al., *Modification of Molybdenum Structural Environment in Borosilicate Glasses with Increasing Content of Boron and Calcium Oxide by ^{95}Mo MAS NMR*, *JACS*, **94**, 12, 4274 - 4282, (2011) [11]

Литературният преглед върху многокомпонентни стъкла за имобилизация на ВАО показва, че един от основните проблеми е сепарирането на кристални алкално или алкалоземни молибдатни структури, които се характеризират с висока разтворимост. Този факт поражда технологични проблеми, свързани с изолиране на радиоактивните отпадъци от околната среда.

2. МЕТОДИКА НА ЕКСПЕРИМЕНТА

Като методи на изследване на синтезираните образци са използвани инфрачервена спектроскопия (ИЧС), рентгенофазов анализ (РФА), сканираща електронна микроскопия (СЕМ) и електронно сондов микроанализ (ЕСМА). Рентгенограмите на прахообразните проби са получени на дифрактометър Bruker D8 Advance и Cu-K α лъчение. Образците са определени като стъкла при отсъствие на забележими дифракционни пикове и наличие на широко аморфно хало при малките ъгли, което е указание за липса на далечен порядък в структурата. Състави, в чиито дифрактограми върху аморфното хало присъстват слаби пикове, са класифицирани като стъклокристални образци (смес от стъкловидна фаза и кристали).

Структурата на образците е изследвана с помощта ИЧ-спектроскопия. ИЧ спектрите са снети на спектрометър Nicolet-320, FTIR с разделителна способност $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ в таблетки от KBr. Изследванията на стъкла от системите MoO₃-Na₂O, MoO₃-CaO, MoO₃-Nd₂O₃, MoO₃-Na₂O-Nd₂O₃ и SiO₂:B₂O₃-Na₂O:Al₂O₃-Nd₂O₃-MoO₃ са проведени в областта 1000-400 cm^{-1} , а тези от системата SiO₂-B₂O₃-Na₂O-ZnO-Nd₂O₃-MoO₃ - в областта 1500-400 cm^{-1} . За ИЧ анализите в областта 4400-450 cm^{-1} на моделните стъкла за имобилизация на ВАО е използван апарат Perkin-Elmer 1600 Series FTIR с разделителна способност $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$, също в таблетки от KBr.

Морфологията на микрохетерогенните структури е наблюдавана със сканираща електронна микроскопия, СЕМ (SEM 525, Philips) на пряко отчупена повърхност, а при изследванията на синтезираните образци от системата SiO₂-B₂O₃-Na₂O-ZnO-Nd₂O₃-MoO₃ наблюденията са комбинирани с електронно-сондов микроанализ, ЕСМА (EDAX 9900, Philips) на полирани образци, покрити с вакуумно изпарен въглероден филм.

3. СИНТЕЗ НА МОДЕЛНИ БОРОСИЛИКАТНИ СЪТЪКЛА ЗА ИМОБИЛИЗАЦИЯ НА ВАО

В първия етап на изследванията са подбрани съставите на моделните стъкла, съдържащи SiO_2 , B_2O_3 , Na_2O , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MoO_3 , P_2O_5 , ZnO и TeO_2 . Основна задача беше да се проследи влиянието на състава и термичната история върху технологичното поведение и структурната еволюция на получените образци. В (Таблица 3-1) са посочени съставите на моделните образци в мас. %, подбрани в съответствие със съставите на стъкла с приложение при имобилизация на РАО в АЕЦ на Франция (Fr), САЩ (USA) и Англия (UK) [12]. Всички шесткомпонентни моделни стъкла съдържат SiO_2 , B_2O_3 и Na_2O в различно съотношение. Синтезът е извършен в корундови тигли по традиционна технология на топене при температури от 1200 до 1400 °C със задръжка 20 - 40 мин. при 1300 - 1400 °C.

Таблица 3-1. Състави на моделни стъкла [12]

Оксид (мас. %)	Франция (FR)	САЩ (US)	Англия (UK)
SiO_2	40	50	45
B_2O_3	25	15	20
Na_2O	15	10	10
Al_2O_3	5	10	-
Fe_2O_3	5	5	-
MoO_3	10	-	15
P_2O_5	-	10	-
ZnO	-		5
TeO_2	-		5

Обозначенията на образците според съставите и температурите на топене (1200 °C, 1250 °C, 1300 °C, 1330 °C, 1350 °C и 1400 °C) са представени в Таблица 3-2.

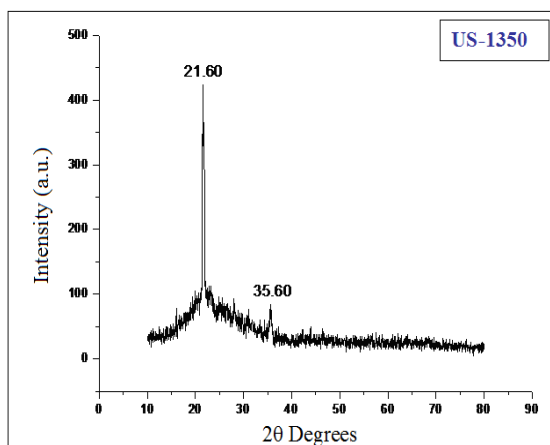
Таблица 3-2. Обозначения на образците по състав съгласно Таблица 3-1 и по температура на топене

Страна/ ТТ (°C)	Франция (FR)	САЩ (US)	Англия (UK)
1200 °C	FR-1200	US-1200	UK-1200
1250 °C	-	-	UK-1250
1300 °C	FR-1300	-	UK-1300
1330 °C	FR-1330	-	-
1350 °C	-	US-1350	-
1400 °C	-	US-1400	-

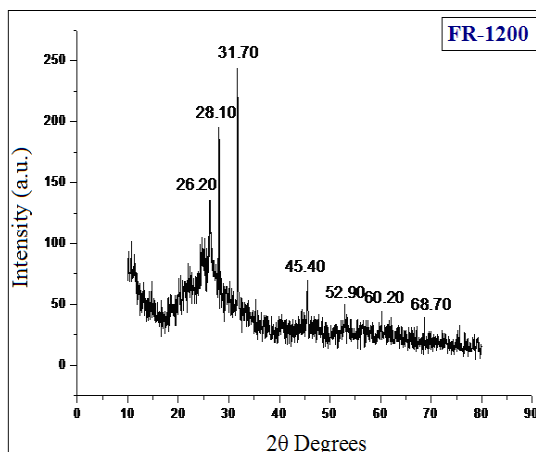
Извършено е визуално охарактеризиране на синтезираните материали и са определени температурните интервали на омекване на стъклата. Фазовият състав на пробите е определен чрез РФА, с помощта на ИЧС са получени данни за тяхната структура, а чрез СЕМ - за микроструктурата им.

Визуалната оценка на изследваните образци показва, че външно те варират от сив порьозен материал (UK-1300), през тъмно червен стъкловиден (US-1400), до тъмно кафяв стъклокристален (FR-1200) материал. Температурата на омекване зависи от състава: при US-1350 тя е най-висока (575°C), поради високото съдържание на SiO₂ (50 мас.%), при FR-1330 е по-ниска (455°C), а най-ниска (380°C) е при UK-1300 в резултат на голямото количество B₂O₃ (20 мас.%) и Na₂O (10 мас.%).

Рентгенограмите на моделните образци съдържат аморфно хало, което е указание за застъкляване на основната част от образците и остри дифракционни пикове, отговарящи на присъствието на различни кристални фази. Във всички проби се открива наличие на α-кварц (α-SiO₂), като при някои от тях това е единствената кристална фаза, както в случая на образец US-1350 (Фигура 3-1).



Фигура 3-1. Рентгенограма на стъкло US-1350.

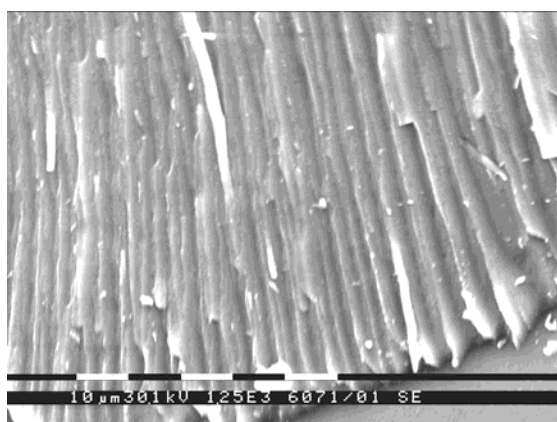


Фигура 3-2. Рентгенограма на стъкло FR-1200.

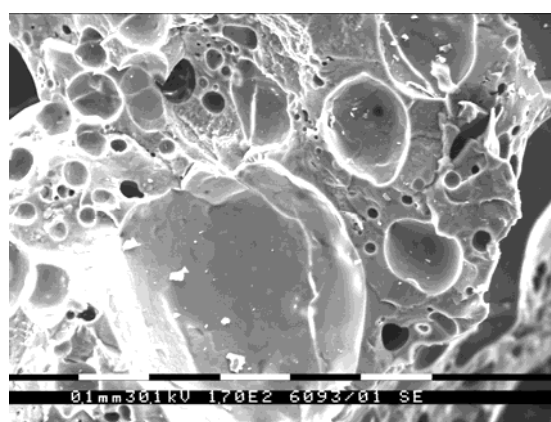
В рентгенограмите на стъклокристалния образец FR-1200 освен аморфно хало присъстват и голям брой дифракционни пикове (Фигура 3-2), отговарящи на фазите албит ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$), α -кварц ($\alpha\text{-SiO}_2$) и кристобалит (SiO_2).

СЕМ наблюденията на образци FR-1200 и FR-1330 показват, че микроструктурата им е еднотипна и съдържа удължени кристали с дебелина около 1-2 μm (Фигура 3-3). Може да се предположи, че тъй като визуално в тези проби не се откриват пори и нехомогенности, кристализацията протича по време на процеса на охлаждане в напълно аморфна среда.

В образец US-1200 се наблюдават микропори с размери от 1 до 100 μm , както в аморфните, така и в кристалните области (Фигура 3-4), в които е започнал процес на топене с отделяне на газове и поява на течна фаза.

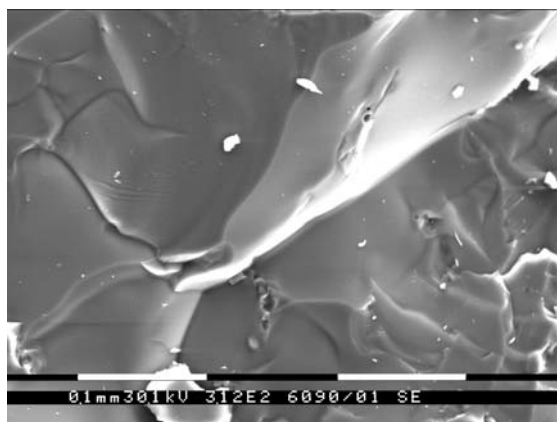


Фигура 3-3. СЕМ микрография на моделно стъкло FR-1200

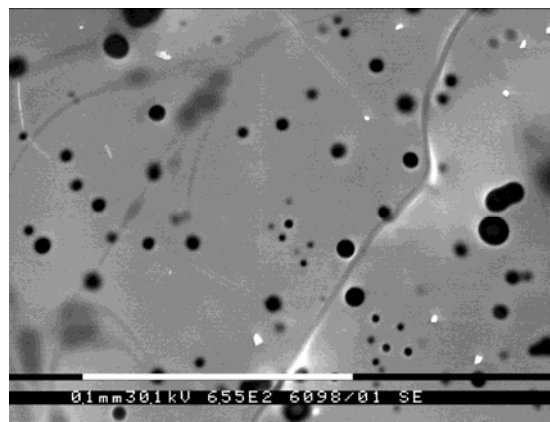


Фигура 3-4. СЕМ микрография на моделно стъкло US-1200

При повишаване на температурата на топене в стъкло US-1400 се получава типична аморфна структура със стъкловиден лом, което съответства изцяло на неговата визуална характеристика (Фигура 2.5-5).



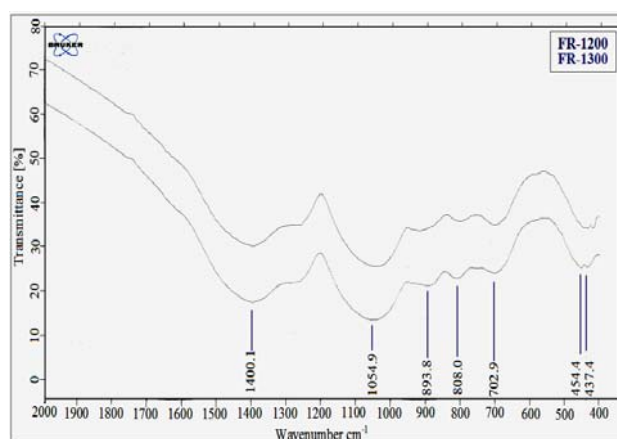
Фигура 3-5. СЕМ микрография на моделно стъкло US-1400



Фигура 3-6. СЕМ микрография на моделно стъкло UK-1200.

Образец UK-1200 също е със стъкловидна, порьозна микроструктура, но размерите на порите варират в по-тесен интервал - от 2 до 10 μm (Фигура 3-6). Стъкловидният тип микроструктура се запазва и в образец UK-1300, но поради високата температура на топене количеството на порите намалява, а размерите им спадат под 1 μm).

ИЧ спектрите на всички образци се характеризират с няколко абсорбционни максимума в интервала 1400 cm^{-1} – 400 cm^{-1} . Ивиците около 1000 cm^{-1} , 800 cm^{-1} и 450 cm^{-1} се дължат на колебанията на SiO_4 тетраедрите и се наблюдават в спектрите на всички проби. В зависимост от степента на полимеризация обаче, могат да се открият някои разлики в отделните спектри. Например, ивицата при 1050 cm^{-1} – 1090 cm^{-1} отговаря на валентни асиметрични колебания на SiO_4 тетраедри (Фигура 3-7).



Фигура 3-7. ИЧ спектри на стъкла FR-1200 и FR-1300

В спектъра на чистия SiO_2 тази ивица на SiO_4 тетраедрите се открива около 1090 cm^{-1} – 1080 cm^{-1} , тъй като в структурата участват само мостови кислородни връзки от вида Si-O-Si . При разкъсването на тези връзки чрез внасянето на модификатори, аморфната мрежа започва да се деполимеризира и се разкъсват мостовите връзки. В ИЧ спектрите този процес се изразява чрез отместването на ивицата при 1090 cm^{-1} към по-ниски вълнови числа, както това се наблюдава при всички изследвани образци и следователно всички получени аморфни мрежи са със значителна степен на омрежване. С помощта на ИЧ спектрите се доказва също и формирането на боратни комплекси, съдържащи едновременно BO_3 и BO_4 групи. Наличието на ивица около 1400 cm^{-1} и такава около 690 cm^{-1} е определящо за формирането на BO_3 структурни единици, а ивицата около 900 cm^{-1} е указание, че са се образували и известно количество BO_4 групи. Тази ивица не се открива в моделното стъкло US и следователно такива структури не участват или са в много малко количество при формирането на неговата мрежа, което е и една от основните разлики в структурата на различните синтезирани стъкла.

Останалите компоненти са в малки количества и абсорбционни ивици, които категорично биха могли да се свържат с колебанията на самостоятелни групи с тяхно участие, не са открити. Присъствието на тези компоненти обаче влияе върху степента на полимеризация, а следователно и върху местоположението на ивиците на двата основни стъклообразувателя SiO_2 и B_2O_3 .

Анализът на експерименталните данни на този етап от разработката показва, че:

- Синтезираните моделни състави, близки до използваните за имобилизация на РАО промишлени стъкла от водещи в областта на ядрената енергетика страни в света, се отличават с добра топимост, не са агресивни спрямо тиглите и не създават проблеми от технологично естество. FR стъклото е най-ниско топимо, с изразена кристализационна способност и изисква по-високи скорости на охлаждане. Стъклото US се топи при най-висока температура, има висок вискозитет и показва слаба тенденция към кристализация при бавно охлаждане. В образец UK се наблюдава ликвация при температури под максималната.
- Във всички синтезирани образци на моделни стъкла за имобилизация на ВАО се формира частично деполимеризирана силикатна мрежа с участието на SiO_4 тетраедри.

Стъклата, съдържащи от 20 до 25 мас. % B_2O_3 , формират аморфна мрежа с участие на суперструктурни единици, съдържащи едновременно BO_3 и BO_4 групи. Наличието на BO_4 групи повишава химичната устойчивост спрямо агресивни среди, т.е. включването на B_2O_3 в определени граници в съставите на стъклата може да осигури подходяща среда за имобилизация на РАО.

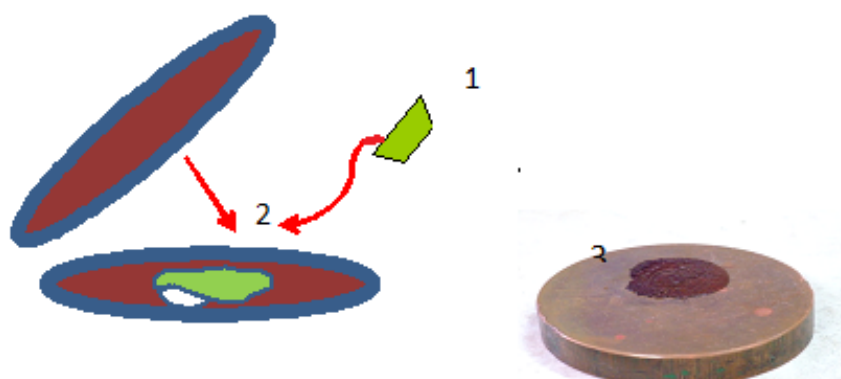
4. ИЗСЛЕДВАНЕ НА МИКРОСТРУКТУРАТА НА ЛИКВИРАЩИ МНОГОКОМПОНЕНТНИ СЪТЪКЛА В ЗАВИСИМОСТ ОТ СЪДЪРЖАНИЕТО НА MoO_3 (15-80%)

При синтез на образци от системата SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O - ZnO - Nd_2O_3 - MoO_3 всички шихти (20 г.) са приготвени, използвайки химически чисти MoO_3 (Merck, р. а.), Nd_2O_3 (Fluka, puriss), SiO_2 (Fluka, puriss), ZnO (Fluka, puriss), H_3BO_3 (Reachim, химически чист) и Na_2CO_3 (Himsnab) като изходни суровини. Химичният състав на шихтите е представен в Таблица 4-1. Количеството на различните оксиди варира както следва: MoO_3 - между 15 и 80 мас.%, Nd_2O_3 – между 5 и 20 мас.%, SiO_2 – между 35 и 40 мас.% и B_2O_3 - между 35 и 40 мас.%.

Таблица 4-1. Химичен състав на изследваните образци от системата SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O - ZnO - Nd_2O_3 - MoO_3

Състав мас.% Образец №	SiO_2	B_2O_3	Na_2O	Al_2O_3	Fe_2O_3	ZnO	CaO	ZrO_2	Nd_2O_3	MoO_3
1	40	25	10	5	5					15
2	40	20	10	5	5					20
3	40	20	10	5					5	20
4	40	15	10	5					10	20
5	35	15	10	5		5	5	5	5	15
6	35	15	5	5			5	5	5	25
7	40	15	10	5					5	25
8	22	9	6	3					20	40
9	11	4	2	1					2	80

Съдържанието на другите компоненти (Na_2O , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , ZrO_2 и ZnO) е между 5 и 10 мас.%. Предложените състави са съобразени с някои, посочени в литературата многокомпонентни стъкла с практическо приложение [13-18]. Шихтите са стопени за 20 мин. във въздушна среда в корундови тигли. Температурата на топене е избрана между 1200 и 1455 °C в зависимост от състава на шихтата. Образците са получени чрез притискане на стопилката между две медни плочи по така наречения метод на „охлаждане на преохладена стопилка“, при който стопилката се излива върху метална плоча и притиска с втора такава (Фигура 4-1). Това бързо охлаждане на стопилката е със скорост 10^2 K/s, докато бавното охлаждане на стопилките се осъществява, когато те се оставят в корундовия тигел, извън пещта за т. н. свободно охлаждане. Избрани образци са подложени на допълнителна термична обработка. Наличието на течно фазово разслояване е определено визуално чрез появата на два несмесващи се слоя (долен и горен слой в зависимост от позицията на тигела).



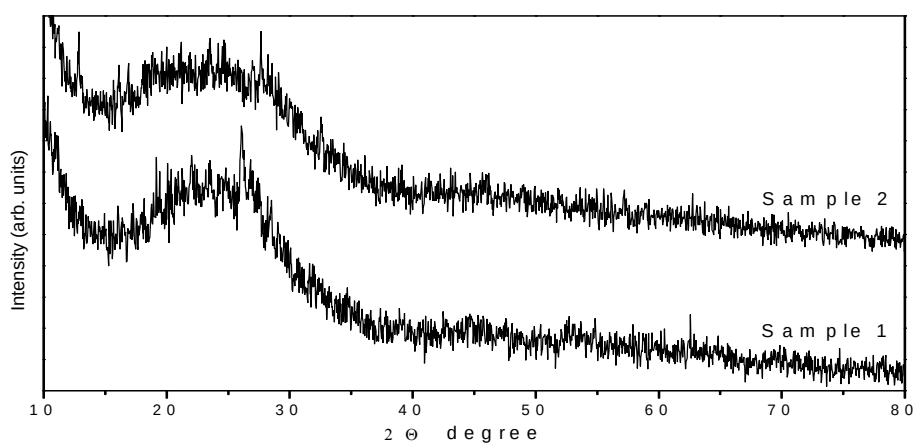
Фигура 4-1. Схема на получаване на стъкло от преохладена стопилка

Идеята ни при синтез на образци от системата $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-ZnO-Nd}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$, със състави, посочени в Таблица 4-1, е да се проследи как различното съдържание на MoO_3 влияе върху кристализацията и еволюцията на микрохетерогенната структура на преохладените проби. На Фигура 4-2 са представени снимки на получените образци, от които се проследява преходът от микро към макро течно-фазово разслояване с увеличаване на процентното съдържание на MoO_3 .



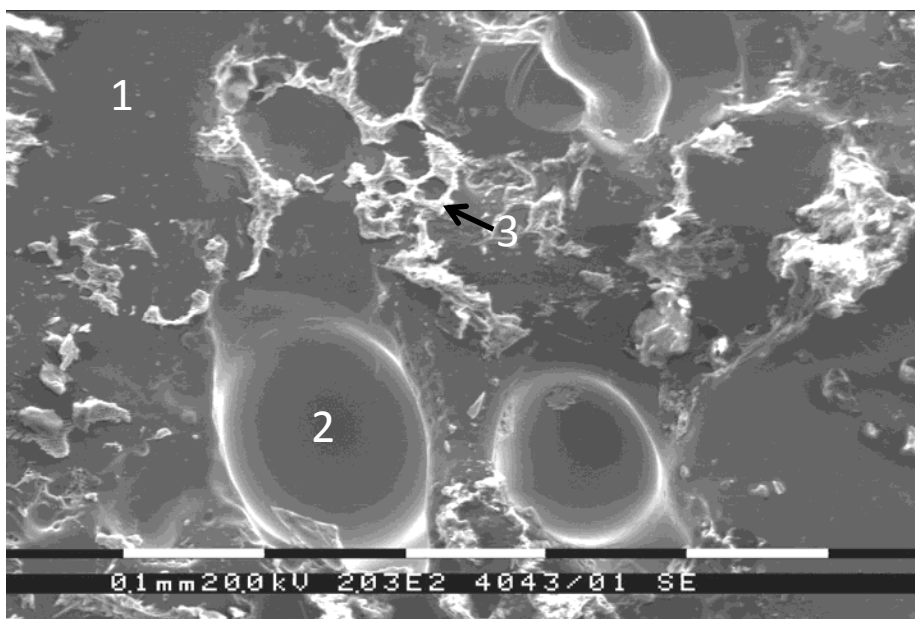
Фигура 4-2. Преход от микро към макро течно-фазово разслояване с увеличаване на процентното съдържание MoO_3 в изследваните образци: а) 15 тег. % MoO_3 , б) 20 тег. % MoO_3 , в) 25 тег. % MoO_3 , г) 80 тег. % MoO_3

Рентгенограмите на два аморфни образца (№ 1 и № 2 от Таблица 2.5-1) са показани на Фигура 4-3.

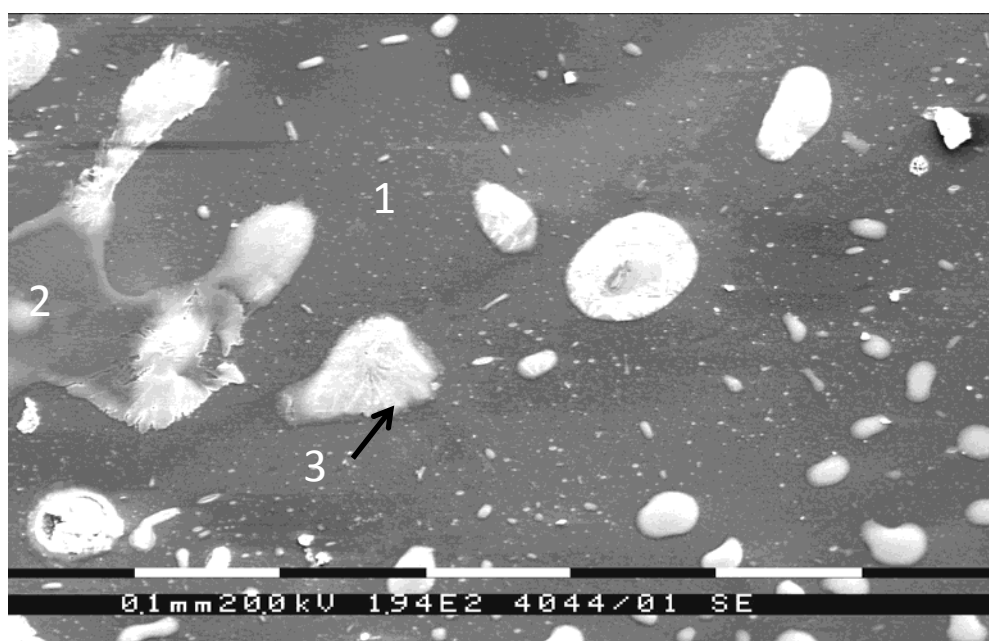


Фигура 4-3 Рентгенограми на аморфни образци № 1 и № 2.

Приемаме тези образци като рентгеноаморфни, тъй като пиковете върху рентгенограмите им са с нисък интензитет, което в съответствие с общоприетата практика за РФА, отговаря на кристално съдържание под 5%. При СЕМ наблюденията са забелязани няколко типа микрохетерогенности (Фигури 4-4 и 4-5), резултат от множество първични процеси на разслояване по време на охлаждане на стопилките.



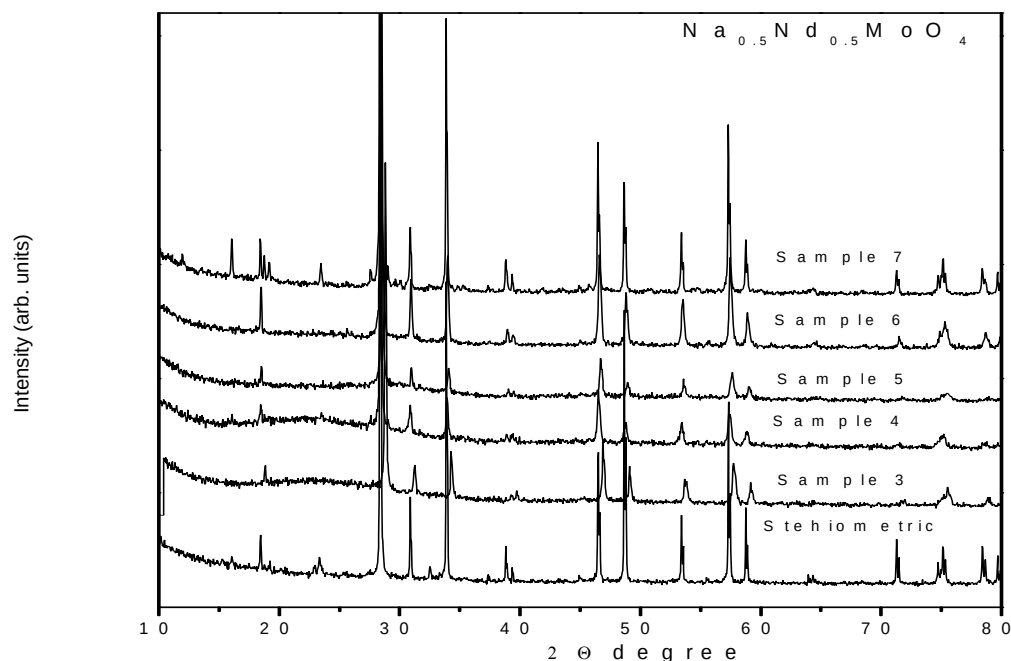
Фигура 4-4. СЕМ микрография на образец № 1 от Таблица 2.5-1, съдържащ аморфна матрица (1), капковидна фаза (2) и кристални микрообласти (3).



Фигура 4-5. СЕМ микрография на образец № 2 от Таблица 2.5-1, съдържащ аморфна матрица (1), капковидна фаза (2) и кристални микрообласти (3).

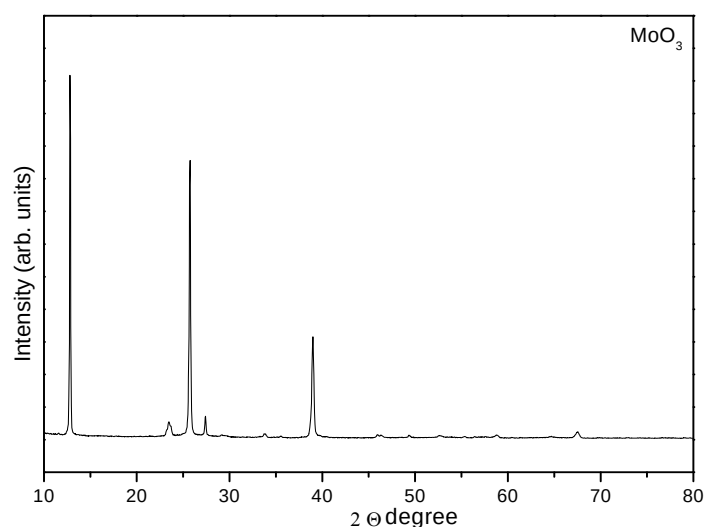
Капките и стъкловидна матрица са с аморфна структура, но има и микрокристали, главно по границите между две аморфни фази. Според ЕСМА светлите сферични частици са богати на MoO_3 и Na_2O и заемат малка част от образците, докато матрицата съдържа основно SiO_2 (45 мас.%), Al_2O_3 (15 мас.%), Fe_2O_3 (5 мас.%), Na_2O (10 мас.%) и вероятно B_2O_3 .

Фигура 4-6 представя рентгенограми на образци, съдържащи стъкло и кристали. Всички пикове отговарят на кристалната фаза $\text{Na}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{MoO}_4$ (JCPDS 25-0852) с шеелитов (CaWO_4) тип структура и най-интензивен пик при $2\theta=28.40$. Сравняването на рентгенограмите показва, че с повишаване на съдържанието на MoO_3 количеството на аморфната фаза в структурата на образците намалява.



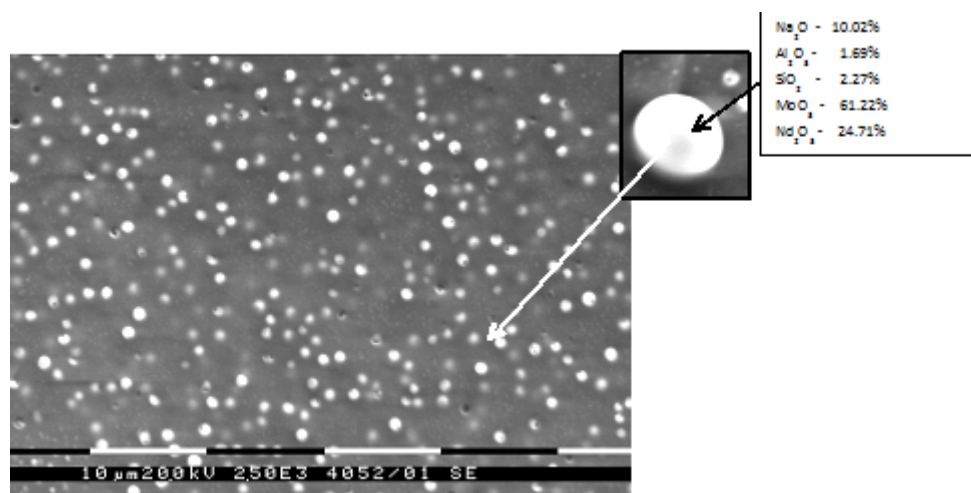
Фигура 4-6. Рентгенограми на образци № 3-7 от Таблица 2.5-1.

В състав с над 40 мас.% MoO_3 е идентифицирана кристална фаза е MoO_3 (Фигура 4-7).



Фигура 4-7. Рентгенограма на образец № 9, съдържащ 80 мас.% MoO_3 .

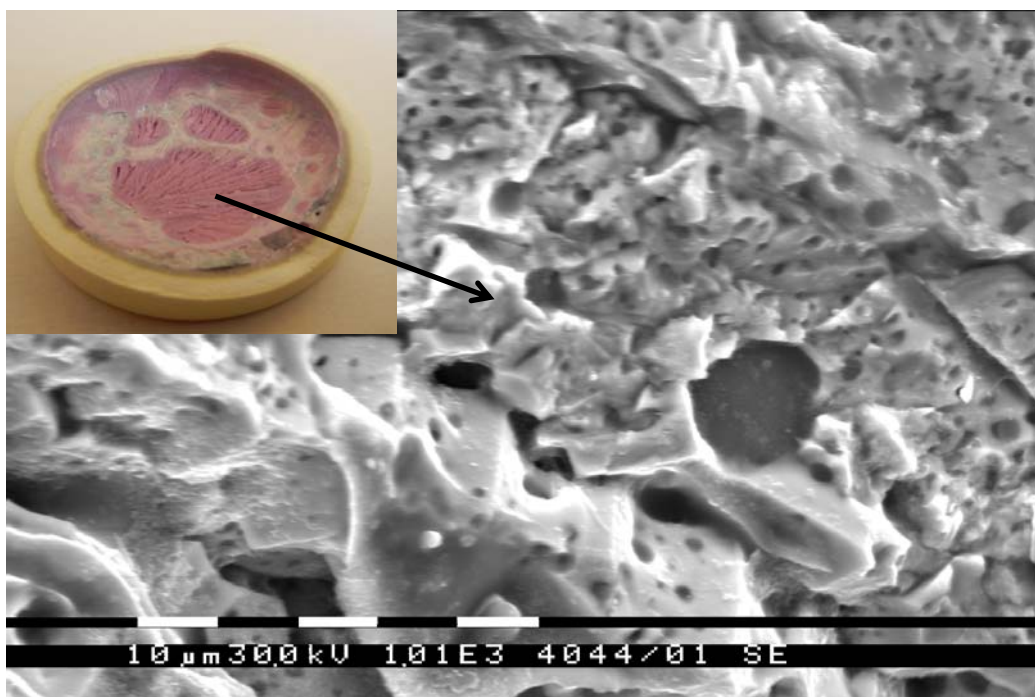
Представява интерес да се разгледа образец №4 със състав $40\text{SiO}_2.15\text{B}_2\text{O}_3.10\text{Na}_2\text{O}.5\text{Al}_2\text{O}_3.10\text{Nd}_2\text{O}_3.20\text{MoO}_3$, който е получен чрез бавно охлаждане на стопилката в тигела. Визуално той е лилаво – млечен макрехетерогенен материал. Данните от СЕМ наблюденията и от ЕСМА (Фигура 4-8) показват равномерно разпределени в аморфната матрица капчици от кристална фаза, съдържаща само Na_2O , Nd_2O_3 и MoO_3 .



Фигура 4-8. СЕМ микрография на образец № 4 от Таблица 2.5-1 с химичен състав на капка, съгласно данните от електронно-сондовия микроанализ.

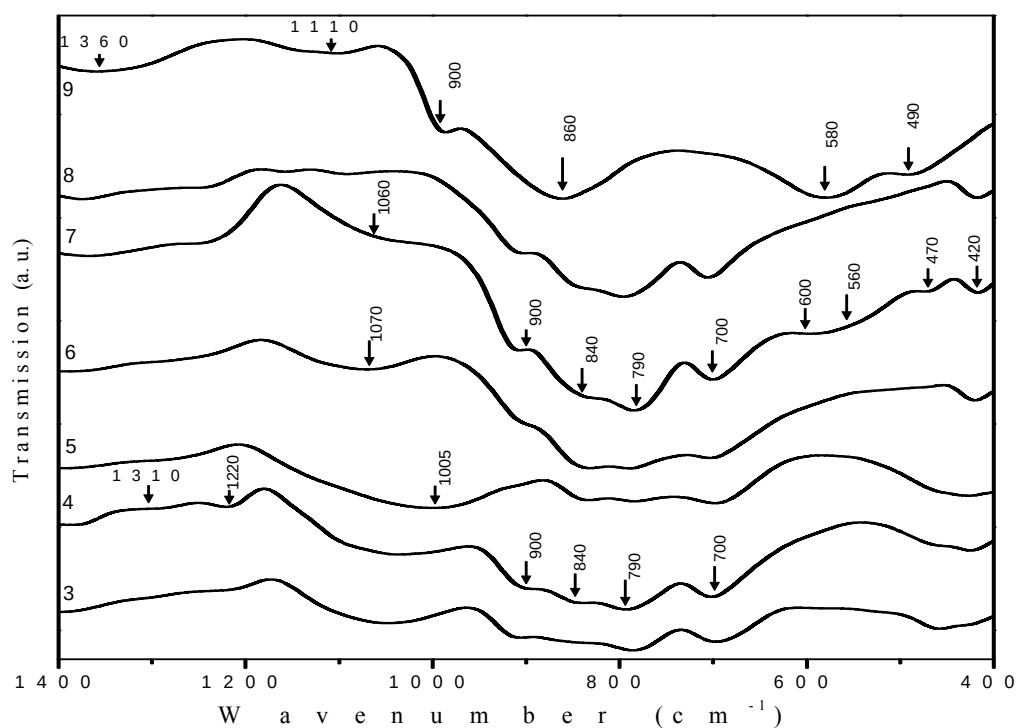
Друг интересен пример е образец №7, получен чрез бавно охлаждане, със състав $40\text{SiO}_2.15\text{B}_2\text{O}_3.10\text{Na}_2\text{O}.5\text{Al}_2\text{O}_3.5\text{Nd}_2\text{O}_3.25\text{MoO}_3$, който визуално е макроразслоен на кристална и непрозрачна стъкловидна част. СЕМ анализът на кристалната част (Фигура 4-9) показва наличие на насочена кристализация на фазата $\text{Na}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{MoO}_4$ (според данните от РФА) с аморфни капчици между микрокристалите.

Както е показано по-горе, различни типове микрохетерогенни структури са идентифицирани в образците с помощта на СЕМ наблюденията. Визуално образци №1, №2 и №4 са млечно – матови, макрехомогенни материали, но СЕМ наблюденията и ЕСМА показват равномерно разпределени в аморфна матрица капчици, съдържащи основно Na_2O , Nd_2O_3 и MoO_3 . От друга страна образец №7, съдържащ 25 мас.% MoO_3 , е макроразслоен на две части: първата част е тъмно - кристална с издължени кристали и малки аморфни капчици между тях, а втората част е бяла, визуално аморфна и вероятно, богата на B_2O_3 (Фигура 4-9).

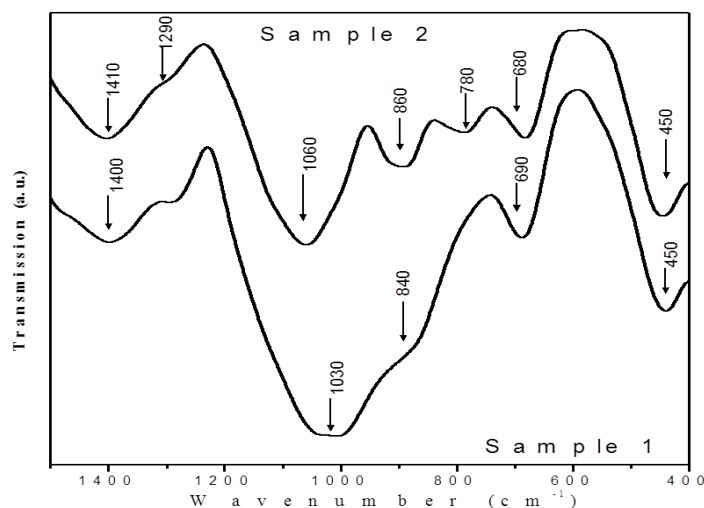


Фигура 4-9. СЕМ микрография на образец № 7 от Таблица 2.5-1.

От избрани аморфни и стъклокристални образци са получени ИЧ спектри с цел определянето на основните структурни единици и тяхната трансформация в зависимост от състава (Фигура 4-10 и 4-11).



Фигура 4-10. ИЧ спектри на образци № 3-9.



Фигура 4-11. ИЧ спектри на аморфни образци № 1 и 2.

Данните, получени на този етап от разработката, показват, че:

- В синтезираните многокомпонентни моделни стъкла, близки по състав до състава на традиционно използваните в световната практика стъкла за имобилизация на ядрени отпадъци, в процеса на охлаждане в широк концентрационен интервал се отделят основно молибдатни фази. С вариране на състава може да се контролира видът на основната кристална фаза: в състав, съдържащ до 20 % MoO_3 , изкристализира фазата $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_3$; в състав с 80 % MoO_3 , изкристализира основно фазата MoO_3 , но се откриват и следи от фазата $\text{Nd}_2(\text{MoO}_3)_4$.
- Повишаването на количеството MoO_3 в присъствие на B_2O_3 в многокомпонентно боросиликатно стъкло стимулира метастабилното и стабилното течно фазово разслояване.
- От структурна гледна точка, причината за течно фазово разслояване е несъвместимостта на молибденовите структурни единици със структурните единици на боратната мрежа.
- Съществуването на метастабилно и стабилно течно фазово разслояване в бинарните и многокомпонентните фазови диаграми, които са част от изследваните многокомпонентни боросиликатни състави, предопределя формирането на няколко различни фази.
- Поради неравновесните условия на охлаждане на стопилките, се развиват микрофази със сложна морфология.

- Установено е, че фазата $\text{Na}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{MoO}_4$ кристализира по време на охлаждане в съставите, съдържащи Nd_2O_3 .

- При приложените експериментални условия е трудно да се преодолее точно фазовото разслояване в изследваните многокомпонентни състави.

5. ИЗСЛЕДВАНЕ НА УСЛОВИЯТА НА СИНТЕЗ НА МОЛИБДАТНИТЕ ФАЗИ Na_2MoO_4 , CaMoO_4 , $\text{Nd}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_3$, РЕГИСТРИРАНИ В ПРОМИШЛЕНИ СЪТЪКЛА ЗА ИМОБИЛИЗАЦИЯ НА ВАО

С цел да се изяснят условията, при които протича твърдофазният синтез на молибдатните фази, идентифицирани в промишлени боросиликатни стъкла за имобилизация на ВАО (Na_2MoO_4 , CaMoO_4 , $\text{Nd}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_3$), е извършен синтез на образци в системите MoO_3 - Na_2O , MoO_3 - CaO , MoO_3 - Nd_2O_3 и MoO_3 - Na_2O - Nd_2O_3 и SiO_2 : B_2O_3 - Na_2O : Al_2O_3 - Nd_2O_3 - MoO_3 , за които има множество данни в литературата и въз основа на информацията от направения литературен обзор [19-31] в този етап на изследването са разгледани системите MoO_3 - Na_2O , MoO_3 - CaO , MoO_3 - Nd_2O_3 и MoO_3 - Na_2O - Nd_2O_3 . Осъществен е твърдофазен синтез чрез хомогенизиране на изходните оксиди и последващо термично третиране при температури, подбрани според съответните фазови диаграми, както и е изследвано образуването на фазите в преохладена стопилка. На Таблица 5-1 са представени съставите на синтезираните образци.

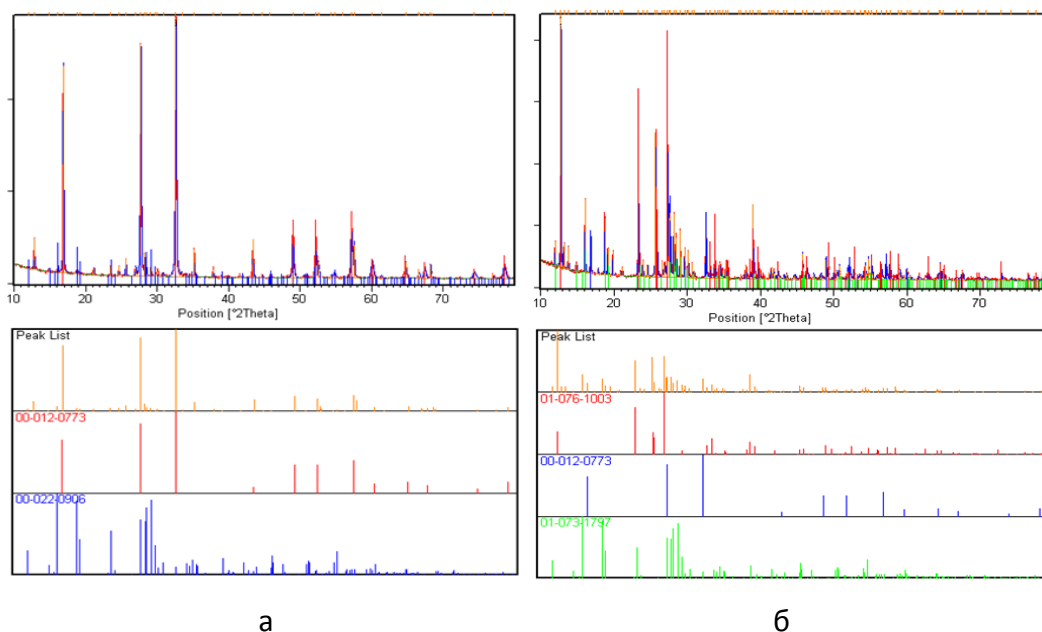
Таблица 5-1. Състави на синтезираните образци от системите MoO_3 - Na_2O , MoO_3 - CaO , MoO_3 - Nd_2O_3 и MoO_3 - Na_2O - Nd_2O_3

Мас. %					
Състав	Na_2O	MoO_3	CaO	MoO_3	Nd_2O_3
Na_2MoO_4	30.09	69.9			
CaMoO_4		72	28		
$\text{Nd}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$		56.19			43.8
$\text{Nd}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21}$		71.9			28.1
$\text{Na}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{MoO}_4$	6.34			59.1	34.55

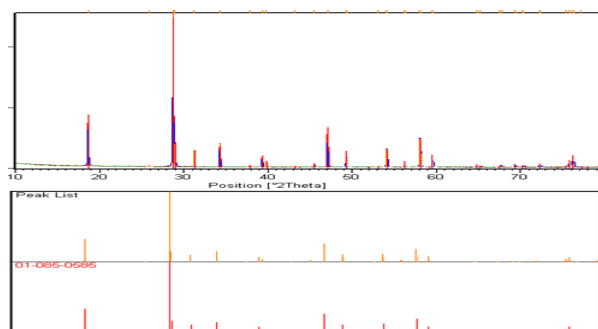
Стехиометрични състави, отговарящи на фазите Na_2MoO_4 , CaMoO_4 , $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$, са подложени на термично третиране за осъществяване на твърдофазен

синтез за 10 часа при различни температури в зависимост от съответните фазови диаграми. При синтеза са приложени две скорости на охлаждане на стопилките, аналогични на тези при изследванията на моделните стъкла: бавно охлаждане ($100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин.}$) и ($1000\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин.}$) и отново е приложен методът на преохладената стопилка. Образците с посочените състави са изследвани с РФА и ИЧС. На Фигура 5-1 са представени рентгенограмите на образец от системата $\text{MoO}_3\text{-Na}_2\text{O}$ със състав 1:1, синтезиран твърдофазно при $640\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Фигура 5-1а) и при $570\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Фигура 5-1б). Визуалното се установи, че пробата, нагрята до температура $640\text{ }^{\circ}\text{C}$, е частично затопена. РФА на охладения до стайна температура образец показва, че са налице две кристални фази: Na_2MoO_4 (JCPDS 00-012-0773) и $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ (JCPDS 00-022-0906). Същият образец, синтезиран при температура 570°C за 10 часа, показва наличието на три кристални фази: MoO_3 (JCPDS 01-076-1003), Na_2MoO_4 (JCPDS 00-012-0773) и $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ (JCPDS 00-022-0906).

На Фигура 5-2 са представени рентгенограмите на образец от системата CaO-MoO_3 със състав 1:1, синтезиран при 690°C за 10 часа. Всички дифракционни пикове могат да бъдат отнесени към тетрагонален CaMoO_4 (JCPDS 01-085-0585) с шеалитов тип структура.



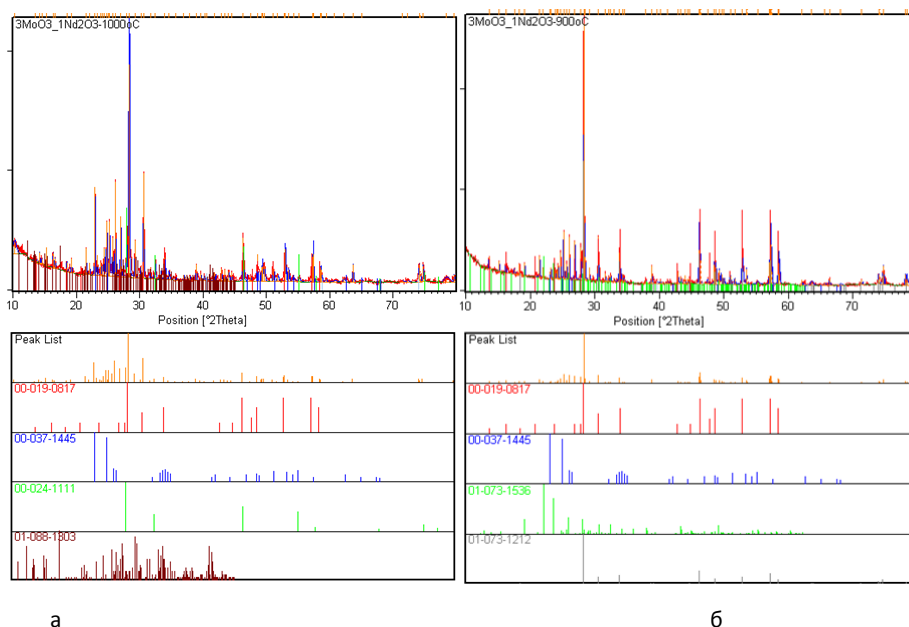
Фигура 5-1. Рентгенограми на образци от системата $\text{MoO}_3\text{-Na}_2\text{O}$ със състав 1: а) термично третиран при 640°C за 1 час; б) термично третиран при 570°C за 10 часа



Фигура 5-2. Рентгенограма на образец от системата CaO-MoO_3 със състав 1:1.

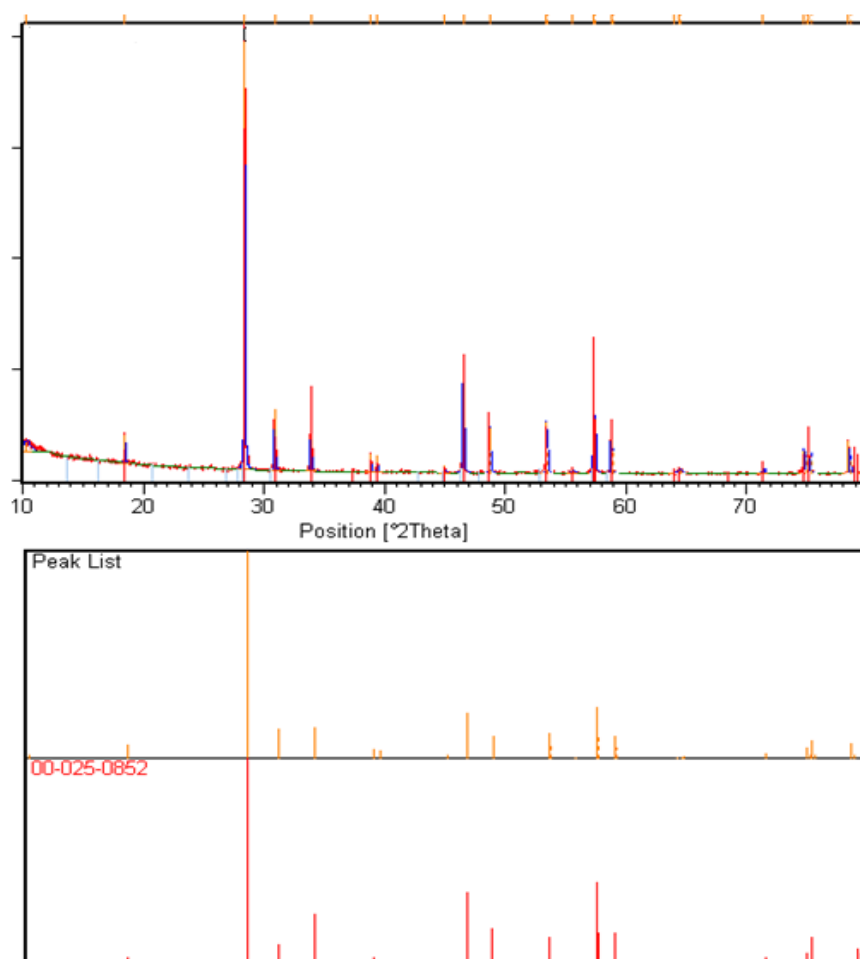
Всички пикове отговарят на фазата CaMoO_4 .

Данните от РФА на образец от системата $\text{MoO}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ със стехиометричен състав $3\text{MoO}_3:1\text{Nd}_2\text{O}_3$ е представен на Фигура 5-3. Резултатите показват, че след твърдофазен синтез на разглеждания образец при температури 1000°C за 1 час (Фигура 5-3а) и 900°C (Фигура 5-3б) за 10 часа са налице няколко кристални фази. След нагряване при 1000°C се образува вискозна течност, от която изкристализират четири фази: $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ (JCPDS 00-019-0817), MoO_3 (JCPDS 00-037-1445), $\text{Nd}_6\text{MoO}_{12}$ (JCPDS 00-024-1111) и $\text{Nd}_{16}\text{Mo}_{21}\text{O}_{56}$ (JCPDS 01-088-1303). Същият образец, синтезиран при температура 900°C за 10 часа, показва наличие също на четири различни кристални фази: $(\text{MoO}_4)_3$ (JCPDS 00-019-0817), MoO_3 (JCPDS 00-037-1445), Mo_2O_{26} (JCPDS 01-073-1536) и $(\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3)_{1.33}$ (JCPDS 01-088-1303).



Фигура 5-3 Рентгенограми на образец от системата $\text{MoO}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ със състав $3\text{MoO}_3:1\text{Nd}_2\text{O}_3$: а) термично третиран при 1000°C за 1 час; б) термично третиран при 900°C за 10 часа.

Според направената литературна справка за физикохимичните данни, в тройната система $\text{MoO}_3\text{-Na}_2\text{O-Nd}_2\text{O}_3$ съществува едно трикомпонентно съединение $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$. Състав, отговарящ на изследваната кристална фаза, е подложен на твърдофазен синтез при температура 1000°C за 10 часа. РФА (Фигура 5-4) показва, че е получен монофазен продукт от $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$ (JCPDS 00-025-0852).

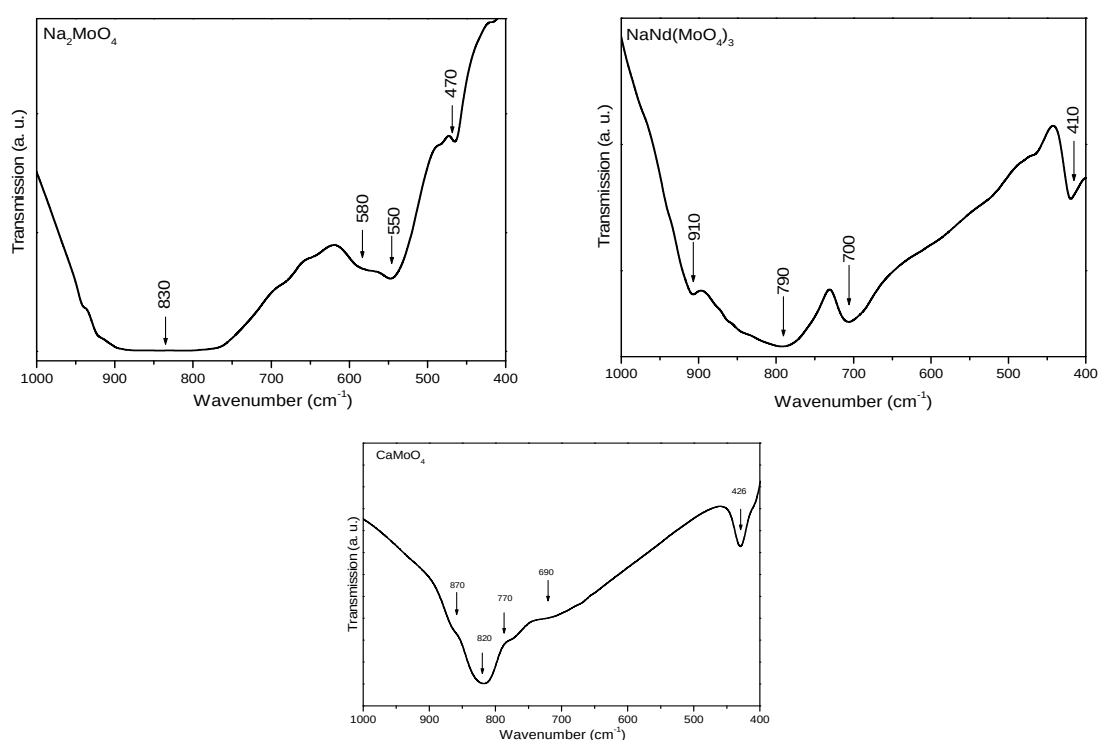


Фигура 5-4. Рентгенограма на образец със състав, отговарящ на фазата $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$. Всички пикове отговарят на фазата $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$.

ИЧ спектрите на фазата $\alpha\text{-Na}_2\text{MoO}_4$ и на синтезираната от нас кристална фаза $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$, характеризиращи се с шеелитов тип структура, са представени на Фигура 5-5. Според представените литературните данни [30], широката ивица при 830 cm^{-1} може да се отнесе към ν_3 колебанията на MoO_4 тетраедрите в структурата на Na_2MoO_4 . В спектъра на кристалния $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$ широката ивица при 830 cm^{-1} се разцепва на три ивици – при 910 , 790 и 700 cm^{-1} . Ивицата при 910 cm^{-1} може да се свърже с

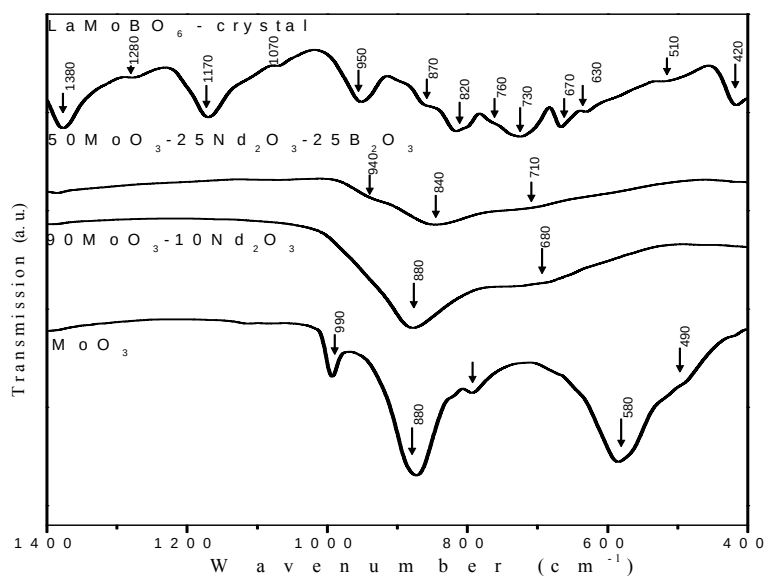
активирането на симетричното трептене (ν_1) на деформирани MoO_4 структурни единици, докато ивиците при 790 и 700 cm^{-1} могат да се припишат на асиметричните колебания (ν_3) на изолирани MoO_4 тетраедри. Нисковълновата ивица при 410 cm^{-1} може да се отнесе към колебанието на NdO_n полиедри, изграждащи структурата на $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$. Силно интензивната ивица при 820 cm^{-1} в спектъра на CaMoO_4 може да се отнесе към (ν_3) асиметричните колебания на изолирани MoO_4 тетраедри, по подобие на тези в ИЧ спектъра на Na_2MoO_4 . Ивицата при 430 cm^{-1} се дължи на присъствието на (ν_4) асиметрични колебания на MoO_4 тетраедри [25,32].

Сравнението на получените спектри показва, че формирането само на една добре дефинирана ивица на (ν_3) около 820 cm^{-1} в спектъра на CaMoO_4 е указание за формирането на симетрични изолирани MoO_4 тетраедри, които се влияят слабо от обкръжението на останалите йони. За разлика от фазата CaMoO_4 , във фазата $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$ тетраедрите са значително повлияни от съседните полиедри, което довежда до снемане на израздането и появата на повече ивици (в областта от 910 до 700 cm^{-1}).

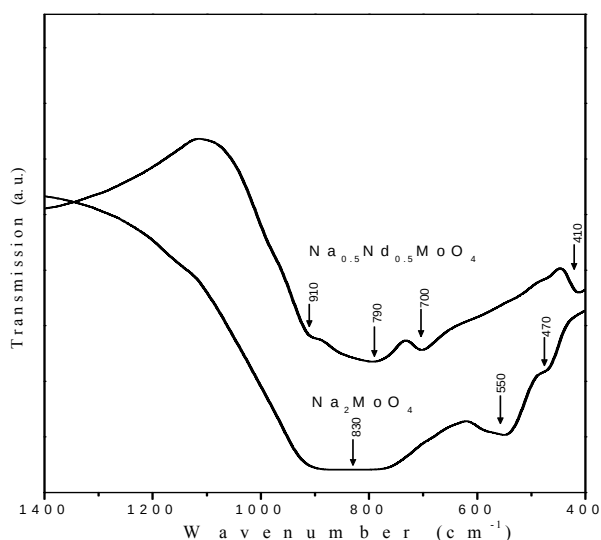


Фигура 5-5. Инфрачервени спектри на кристален Na_2MoO_4 според Mahaderan и колектив [33] и на кристален $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$.

Абсорбционните ивици могат да бъдат разделени условно на два интервала: първи набор от ивици в интервала $1380\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ и втори - в интервала $940\text{--}680\text{ cm}^{-1}$. За сравнение са дадени спектри на няколко моделни молибдатни стъкла (Фигура 5-6) и на синтезираните от нас кристални фази NaMoO_4 , $\text{Na}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{MoO}_4$ и NdMoVO_6 , представени на Фигура 5-7.



Фигура 5-6. ИЧ спектри на MoO_3 , бинарно стъкло със състав $90\text{MoO}_3.10\text{Nd}_2\text{O}_3$, на трикомпонентно стъкло със състав $50\text{MoO}_3.25\text{Nd}_2\text{O}_3.25\text{B}_2\text{O}_3$ и на кристалната фаза (LaMoVO_6) [34, 35].



Фигура 5-7. ИЧ спектри на кристалните фази Na_2MoO_4 и $\text{Na}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{MoO}_4$, синтезирани в настоящото изследване.

ИЧ спектрите на избрани молибдатни стъкла показват трансформирането на слоестата MoO_3 кристална структура в процеса на застъкляване (Фигура 5-10). Основните структурни единици на бинарното стъкло със състав $90\text{MoO}_3 \cdot 10\text{Nd}_2\text{O}_3$ са ъглово споделени MoO_6 полиедри (характеристична ивица при 880 cm^{-1}) и отсъстват споделени чрез ръб октаедри, типични за кристалния орторомбичен MoO_3 (отсъствие на ивица при 580 cm^{-1}). С увеличаване на Nd_2O_3 наличните MoO_6 полиедри постепенно се превръщат в изолирани MoO_4 тетраедри. Спектрите са сложни, защото са комбинация от спектри на кристалната фаза $\text{Na}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{MoO}_4$ и от тези на боросиликатното стъкло. В ИЧ спектъра на получената от нас чиста кубична фаза Na_2MoO_4 (JCPDS 01-074-7595) [28] (Фигура 5-6) широката абсорбционна област около 830 cm^{-1} се приписва на ν_3 -колебание на MoO_4 единици, според [29].

Получените резултати могат да се обобщят, както следва:

- Изследвани са условията на твърдофазен синтез на молибдатни фази, които по литературни данни са били идентифицирани в промишлени боросиликатни стъкла, използвани за имобилизация на PAO: Na_2MoO_4 , CaMoO_4 , $\text{Nd}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_3$.
- Високотемпературната кристална фаза $\alpha\text{-Na}_2\text{MoO}_4$ се получава от преохладена стопилка без допълнителна принудителна кристализация. Чрез твърдофазен синтез се получава полифазен продукт, съдържащ 3 кристални фази: Na_2MoO_4 , $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ и MoO_3 .
- Монофазен продукт от CaMoO_4 е получен чрез твърдофазен синтез при температура 690°C за 10 часа.
- Кристалната фаза $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_3$ е синтезирана успешно чрез твърдофазна реакция при 1000°C за 10 часа, както и от преохладена стопилка чрез принудително охлаждане от стопено състояние при 1200°C до стайна температура чрез закаляване между метални плочи (скорост на охлаждане $10^2\text{-}10^3\text{ K/s}$).
- Всички синтезирани фази са с шеалитов тип структура и са изградени от MeO_8 полиедри, свързани върхово с изолирани MoO_4 полиедри. С ИЧС е установена деформация на изолирани MoO_4 полиедри, което води до разлагането на асиметричните колебания (ν_3) и до активиране на (ν_1). Основната ивица, отговаряща на (ν_3) асиметрични валентни колебания на MoO_4 единиците, е най-добре изразена при Ca_2MoO_4 . В това съединение разглежданата група се отличава с най-малка степен на деформация. При Na_2MoO_4 областта в ИЧ спектъра между 700 и 900 cm^{-1} не е добре разрешена, което е указание за по-ниската симетрия на молибдатните тетраедри.

6. ОБЩА ДИСКУСИЯ

Направен е анализ на получените резултати, за да се получи яснота относно структурата на молибдатните фази, а също така и относно причините и механизма на протичане на течнофазовото разслояване, като същевременно се направи опит да се дефинират подходящи начини за избягване на този процес.

Съгласно заключенията на Vogel за конкурентното действие на мрежообразувателните компоненти, всяка стопилка, съдържаща два или повече вида структурни елемента (мрежообразувателни единици) с различни специфични изисквания, ще се стреми към фазово разслояване [36]. Предложени са няколко прости кристалохимични критерия за обяснение на тенденцията към несмесване, като например: разлика в силата на полетата, йонен потенциал, геометрични ограничения, кулоново отблъскване на йоните [36-40]. Kowamoto et al. [41] установяват, че малки количества MoO_3 разширяват границите на областта на несмесване в стъкла от системата $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Анализът на получените резултати е извършен според алгоритм, представен на Фигура 6-1 [42].



Фигура 6-1. Схема за анализ на течнофазовото разслояване в изследваните многокомпонентни моделни стъкла за имобилизация на ВАО.

6.1. Структурен анализ (атомно-молекулна структура - близък порядък).

Приложена беше ИЧ спектроскопия като един бърз и лесно достъпен метод за получаване на достоверна информация относно участието на различни полиедри във формирането на аморфните мрежи. Получените резултати показват склонността на молибденовите йони да формират паралелни, несвързани с основната аморфна мрежа, структури с участието предимно на алакални и алкалоземни метали. Това се потвърждава и от ИЧ спектрите, получени в първия етап от изследването, в който съставите бяха с относително ниски концентрации на MoO_3 (10-15 %). При тях се наблюдава образуване на суперструктурни единици от VO_3 и VO_4 , доказани от наличието на ивиците при около 690, 1400 и 900 cm^{-1} в ИЧ спектрите на FR и UK стъкла, в които се формира и частично деполимеризирана силикатна мрежа с участието на SiO_4 тетраедри.

През втората фаза на експериментите, когато съдържанието на MoO_3 в образците е увеличено (15-80 %), регистрираните абсорбционни ивици в ИЧ спектрите могат да бъдат разделени условно на два интервала: първият набор от ивици е в интервала $1380\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, а вторият – в интервала $940\text{-}680\text{ cm}^{-1}$. Това потвърждава формирането на структури, подобни на тези, получени в първия етап, тъй като високочестотните ивици между 1400 и 1100 cm^{-1} могат да бъдат приписани на вибрациите, свързани с VO_3 групите или на изолирани VO_3 групи, свързани с SiO_4 единици. Ивицата при $1030\text{-}1020\text{ cm}^{-1}$ може да бъде отнесена към вибрациите на SiO_4 групите в частично деполимеризираната мрежа, докато вибрациите на полимеризиралата SiO_4 единица би трябвало да са близо до 1070 cm^{-1} . Причината за такова изместване се дължи на присъствието на Nd^{3+} йони, което е потвърдено и при други изследвания. Основната разлика в резултатите при по-високите концентрации на MoO_3 се състои в появата на слоеста MoO_3 кристална структура в процеса на застъкляване. Основните структурни единици на бинарното стъкло със състав $90\text{MoO}_3.10\text{Nd}_2\text{O}_3$ са ъглово споделени MoO_6 полиедри (характеристични вибрации при 880 cm^{-1}) без споделени чрез ръб октаедри, типични за кристалния орторомбичен MoO_3 (отсъствие на ивица при 580 cm^{-1}). С увеличаването на съдържанието на Nd_2O_3 , MoO_6 единиците постепенно се превръщат в MoO_4 тетраедри. Основание за това твърдение е сходството между ИЧ спектрите на кристалната и стъкловидна фаза LaMoVO_6 ($50\text{MoO}_3.25\text{V}_2\text{O}_3.25\text{La}_2\text{O}_3$). Структурата на кристалната фаза LaMoVO_6 се състои от изолирани и силно

деформирани MoO_4 единици, които не са свързани директно с VO_3 групи и отсъстват Mo-O-V връзки. Характеристичните ивици на тези силно деформирани MoO_4 единици са при $950\text{-}870\text{ cm}^{-1}$ и се приписват на симетрични (ν_1) разтеглящи вибрации, а ивиците при $820\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ - на асиметрични (ν_3) разтеглящи вибрации. Тези резултати от ИЧ спектралния анализ, заедно с данните от фотоелектронната спектроскопия (XPS), позволяват да се предположи, че в аморфната мрежа свързването между боратните и молибдатните единици се реализира чрез редкоземни йони, аналогично на случая при кристалните структури. От своя страна това означава, че Mo-O-V връзки не се осъществяват. Горепосоченият резултат може да бъде използван при интерпретацията на ИЧ спектрите на изследваните многокомпонентни образци (Фигури 4-10 и 4-11).

Като едно допълнително потвърждение на направените предположения се явяват данните от ИЧ спектрите на рентгеноаморфните проби без участие на Nd_2O_3 , които съдържат 15 мас.% MoO_3 (проба №1) и 20 мас.% MoO_3 (проба №2). Преобладаващите в техните ИЧ спектри ивици при 1400 и $1030\text{-}1060\text{ cm}^{-1}$ могат да бъдат приписани на вибрациите на структурните единици, изграждащи боросиликатната мрежа, а рамото, в близост до 860 cm^{-1} , отговаря на вибрациите на MoO_4 единиците. Ивиците при $680\text{-}690\text{ cm}^{-1}$ (които в спектъра на боратните стъкла са около 700 cm^{-1}) могат да се дължат на деформационните вибрации на VO_3 групите. Ивицата при 450 cm^{-1} е приписана на деформационните вибрации на SiO_4 тетраедрите. Тази структурна информация показва, че няма връзка между MoO_4 единиците и боратната мрежа и именно тези структурни особености са причината за фазовото разслояване в изследваните състави и са в съответствие с идеите, предложени от Zarzycki [30] и Vogel [31].

Наблюдаваните ивици в ИЧ спектъра на кристалната фаза $\text{Na}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{MoO}_4$ с шеелитов тип структура (JCPDS 025-0852) са по-добре разделени. Ивицата при 910 cm^{-1} е свързана с активирането на симетричните вибрации на разтегляне (ν_1) на силно деформираните MoO_4 полиедри, а ивиците при 790 и 700 cm^{-1} - на разделянето на несиметричните (ν_3) разтеглящи вибрации на тези единици. На тази основа абсорбционните ивици в областта $900\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ на ИЧ спектъра на многокомпонентните проби са приписани на MoO_4 структурни единици, съдържащи кристалната фаза $\text{Na}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{MoO}_4$. Повишеното съдържание на MoO_3 (до 40 мас. %)

води до повишаване на интензитета на тези абсорбционни ивици, докато за спектъра на образеца, съдържащ 80 мас. % MoO_3 , са типични вибрациите на MoO_6 единиците, изграждащи кристалния MoO_3 . Структурата на получената молибдатна фаза се потвърждава и от проведените в третия етап експерименти.

Въз основа на тези резултати може да се направи предположението, че от структурна гледна точка, причината за течнофазовото разслояване в изследваните състави е несъвместимостта на молибденовите единици със структурните единици на боратната мрежа.

Отсъствието на свързаност между молибдатните групи (MoO_4) и полимеризиралата боросиликатна решетка се обяснява с локализирането на Мо в области, богати на алкални и алкалоземни катиони. В наши предишни изследвания [34, 35] е получена информация за позицията на молибдатните единици в аморфната боратна мрежа. Причината за това може да се търси във факта, че механизмът на разслояване може да бъде свързан с промени на атомно ниво, които произтичат от особеностите на съответните кристални структури. В класическите модели на Warren, Pincus и Dietzel [43-46] на атомно ниво, от гледна точка на кристалохимията, ширината ликвационната област може да се свърже с координационното число на металните катиони спрямо кислорода и със силата на връзката между тях. Тенденцията към ликвация в оксидни системи се определя от различната координация на стъклообразувачия катион спрямо кислорода и координацията на модифициращия катион спрямо кислорода. Оценка за протичането на тези процеси е стойността на разликата в силите на полетата на йоните ($\Delta\text{СПИ}$), а именно на модифициращия катион с кислорода и на стъклообразувачия катион с кислорода. Ако $\Delta\text{СПИ}$ е по-голяма от 0.8 – 0.9, както това е при алкалните боратни и силикатни системи, ликвация няма да се наблюдава. При стойности на $\Delta\text{СПИ}$ по-малки от 0.06- 0.02, което е характерно за системите с участие на шест-валентните и някои пет-валентни катиони, също не се наблюдава ликвация. Ако силата на връзката метал-кислород е голяма, то тенденцията към разслояване ще нараства, тъй като с по-голяма вероятност ще се образуват микрообласти, в които ще преобладават метал-кислородни комплекси с участие само на един катион. Това означава, че структурните единици на различните компоненти, определящи близкия

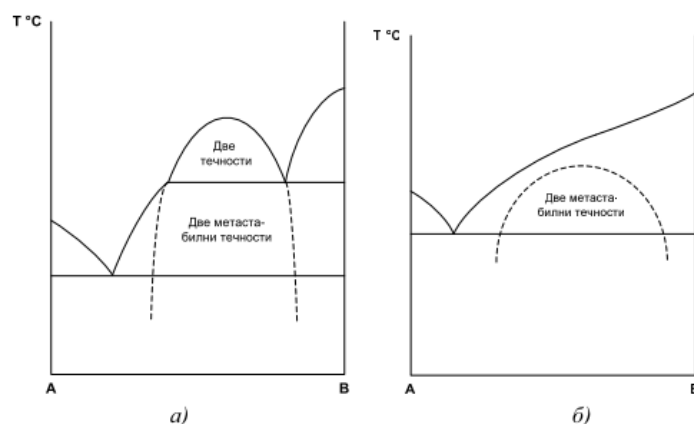
порядък в стопено или преохладено състояние, са несъвместими и няма да се образуват смесени връзки между различните полиедри.

В подкрепа на изказаните твърдения са и изследванията на Кашчиева и колектив [47], в които чрез трансмисионна електронна микроскопия (ТЕМ) е доказано формирането на наноструктурни еденици с размер от 2 до 3 nm. Чрез Молекулярна динамика също е изучено формирането на клъстери от VO_3 и V_3O_6 групи в различно съотношение между тях. Тези резултати показват, че борният оксид също може да образува различен тип нехомогенни структури. Такъв тип структури за първи път са дискутирани от Zarzycki [48-50], а по-късно те са класифицирани от Porai-Koshitz като термични плътностни флуктоации, структурни нехомогенности и суперкритични флуктоации [51].

6.2. Термодинамичен анализ (фазови диаграми)

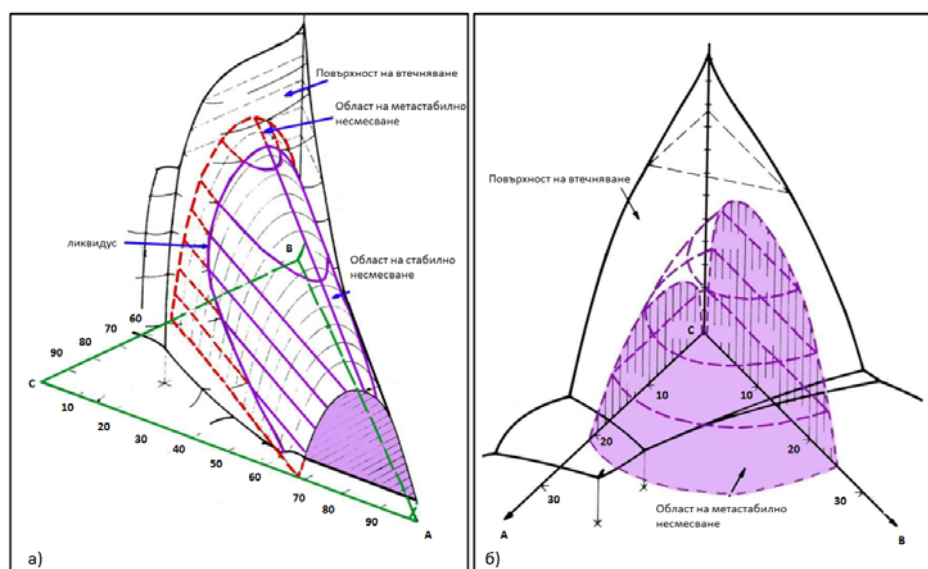
Термодинамичният анализ на разслояването може да бъде разгледан въз основа на регулярните разтвори и по-сложни термодинамични модели с отчитане на изменението на енталпията и ентропията на участващите компоненти. Това е свързано с построяването на кривите на термодинамичния потенциал в зависимост от температурата и състава. От теоретичните криви могат да се проследят условията, при които от един изходен състав на термодинамично стабилна стопилка в процеса на охлаждане могат да се получат различни фази: а) две стабилни несмесващи се течности; б) състави с метастабилно разслояване; в) един хомогенен разтвор, който се отличава с най-висок термодинамичен потенциал и с най-ниска вероятност за реализиране. Видът на фазовите диаграми и тенденцията към разслояване в зависимост от хода на бинодалната крива и разположението ѝ спрямо ликвидусната и солидусна крива са разгледани от Roy [45], който пръв обръща внимание на връзката между диаграмите на състоянието на стъклообразуващите системи и склонността към ликвация. Съществуват два типа диаграми на състояние, в които може да се предполага метастабилна ликвация в областта под ликвидусната линия: първият - с купол в областта на стабилно разслояване (Фигура 6.2-1а), а метастабилното разслояване се проявява в областта, ограничена от продълженията на бинодалната крива, а при втория - няма област на стабилно разслояване, но кривата на ликвация е с

S-образен ход (Фигура 6.2-1б) и се предполага, че областта на микроликвация е с критична температура под ликвидусната крива.



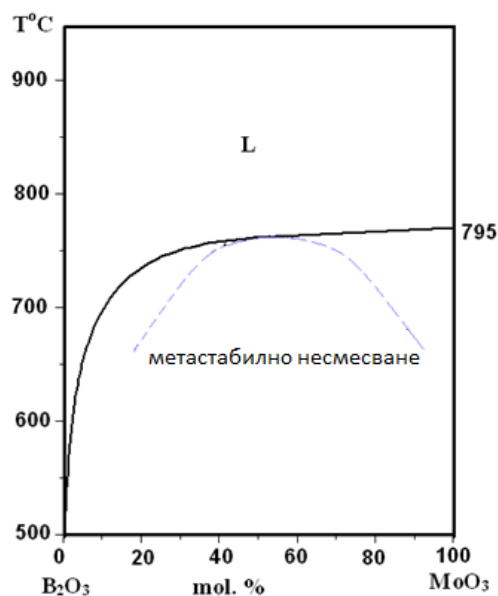
Фигура 6.2-1. а) Фазова диаграма на двукомпонентна система с област на явна ликвация над ликвидусната линия и област на метастабилна ликвация, ограничена от продълженията на бинодалната крива; б) Фазова диаграма на двукомпонентна система с област на метастабилна ликвация под ликвидусната линия по Roy [45].

Метастабилно разслояване според Roy [45] може да протече, когато бинодалната крива е разположена под ликвидусната линия. Наличието на област на стабилно разслояване също може да доведе до получаване на микрохетерогенни структури, които се получават в състави, разположени в областта, дефинирана от продължението на бинодалната крива в субсолидусния температурен интервал. В една хипотетична трикомпонентна система е възможно да съществува течно-фазово разслояване в едната, в двете или в трите съставлящи я бинарни системи (Фигура 6.2-2).

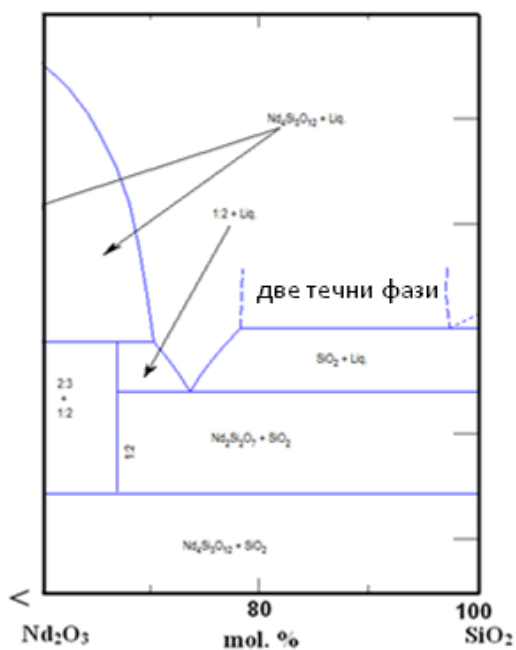


Фигура 6.2-2. Видове фазово разслояване в трикомпонентни системи: а) с участие на области на стабилно и метастабилно разслояване в бинарните системи; б) с участие на 2 области на метастабилно разслояване в бинарните системи [37,51].

Първият пример (Фигура 6.2-2а) е пространствено изображение, което илюстрира формирането на област на разслояване в тройна система, резултат от съществуването на стабилна ликвация в едната бинарна система и метастабилно разслояване в другата бинарна система. В трикомпонентната система при вариране на състава може да се наблюдава припокриване на двете области на несмесваемост. На Фигурата е показан преходът от стабилна в метастабилна ликвация, като част от пространственото представяне на една трикомпонентна фазова диаграма. Фигура 6.2-2б представя пространствен образ на хипотетична тройна фазова диаграма, в която в две от бинарните системи съществуват области на метастабилно разслояване. Такъв пример е и фазовата диаграма на системата B_2O_3 - MoO_3 , при която в цялата област на фазовата диаграма съществува метастабилно фазово разслояване (Фигура 6.2-3) [52].



Фигура 6.2-3. Фазова диаграма на системата MoO_3 - B_2O_3 [52].

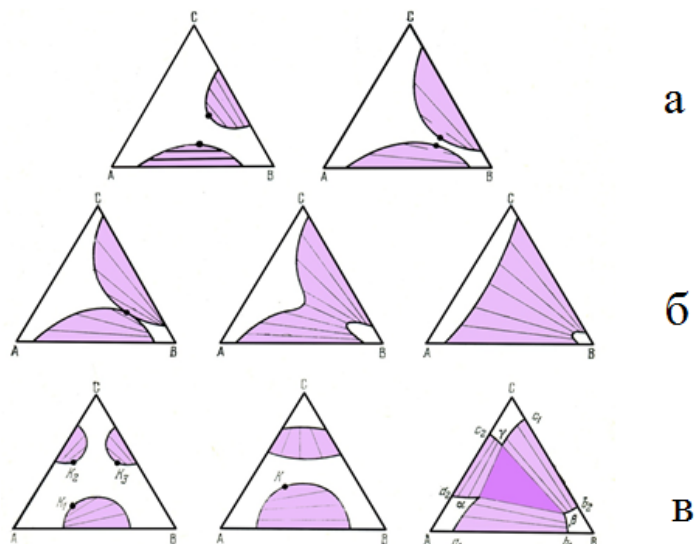


Фигура 6.2-4. Фазова диаграма на системата Nd_2O_3 - SiO_2 [20].

От друга страна в системите Nd_2O_3 - SiO_2 , Nd_2O_3 - B_2O_3 , ZnO - SiO_2 и CaO - SiO_2 е налице стабилно течно фазово разслояване (Фигура 6.2-4) [20].

Експериментите, проведени през втория етап на разработката, показаха, че в изследваните системи действително се формират зони на несмесваемост и се образуват два несмесващи се макрослоя. Във всеки един от тях допълнително е протекла микроликвация, придружена с формиране на обвивки около капките. Капковидните и по-сложните микроструктури съдържат в обема си няколко микрофази, получени при многоетапно разслояване, като засилването на разслояването е пропорционално на увеличаването на концентрацията MoO_3 в системата и от незначително, при образците с концентрация на MoO_3 10 мас. %, достига до много силно изразено, при образците с концентрация на MoO_3 80 мас. %.

В литературата са посочени данни [53, 54] за широки области на метастабилно фазово разслояване в системите $\text{MoO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (Фигура 6.2-3), $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, докато стабилно течно фазово разслояване съществува в системите $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Фигура 6.2-4) и $\text{Na}_2\text{O-Nd}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$. Ако се разгледа едно хипотетично изотермично сечение в трикомпонентни системи с течно фазово разслояване в съставящите бинарни системи, е възможно да се получат няколко различни случая на области на несмесваемост. Когато течнофазово разслояване съществува в три от бинарните системи и техните области на несмесваемост са препокрити, е възможно да се получат по-сложни микроструктури. Например, Polykova [55] разглежда този проблем с алкални боросиликатни системи и показва съществуването на три отделни фази. Така че, припокриването на различни области на несмесваемост може да бъде една от причините за появата на изявени микрофази (1, 2 и 3) показани на Фигури 4-4 и 4-5. От друга страна, заради неравновесните условия на охлаждане на стопилките, е възможно да се осъществи стъпалообразно несмесване на фазите [36, 56]. Точно такъв тип сложно несмесване е показано на Фигура 4-8, където фаза 1 е аморфна матрица, докато фаза 2 е друга аморфна фаза, в която са формирани малки, частично кристализирани ликвационни капки. Наблюдаваната несмесваемост е възможно да бъде обяснена на основата на съществуващите фазови диаграми чрез построяването на изотермични сечения. Ако се разгледат изотермичните разрези на трикомпонентни системи, в които съществува разслояване, съответно в две или в три от бинарните системи, е възможно да се наблюдават няколко гранични случая (Фигура 6-5) [42].



Фигура 6-5. Изотермични сечения в трикомпонентни системи при наличие на: а) две несмесващи се области; б) две припокриващи се области на несмесваемост; в) три самостоятелни или припокриващи се области на разслояване [42]

В първите два случая, в две от бинарните системи съществуват области на разслояване, които не се препокриват. В следващите три случая (Фигура 6-5 в) те се препокриват частично, а при последните случаи се наблюдават области на ликвация и в трите бинарни системи, които: а) не се препокриват; б) частично или напълно се препокриват. На основата на този формален анализ за равновесните фазови диаграми могат да бъдат направени съответните обобщения.

Във всички трикомпонентни системи се наблюдават области на несмесваемост, които представляват комбинация от областите на стабилно и метастабилно фазово разслояване в две от съставлящите ги бинарни системи (Фигура 6-5а). Този начин на припокриване на областите отговаря на посоченото изотермично сечение на Фигура 6-5б). От този анализ може да се заключи, че видът на реалните фазови диаграми може да бъде причина за формирането на микрохетерогенни образувания със сложна морфология, каквито бяха наблюдавани в образците, получени при проведените експерименти. В нашия случай считаме, че морфология на ликвиращите стъкла се дължи на припокриването на областите на разслояване в съставлящите бинарни и тройни системи и е на лице последният пример, показан на Фигура 6-5в, в който 3 различни области на несмесваемост се свързват помежду си и почти е невъзможно да бъде избегнато фазовото разслояване.

6.3. Кинетичен анализ

Строг кинетичен анализ може да се проведе на базата на данните от изменението на размерите на хетерогенните образувания в зависимост от времето на протичане на процеса при постоянна температура, както и в неизотермични условия в зависимост от скоростта на охлаждане. Получените резултати би следвало да се опишат в рамките на съответните аналитични зависимости. Организирането на такива изследвания не е предмет на настоящата дисертация. В нашите експерименти са разгледани получените микрохетерогенности като краен резултат от непрекъснатото преохлаждане до втвърдяване на стопилката. В случая могат да бъдат направени само качествени обобщения, които се базират на проведените експерименти в неравновесни условия на охлаждане.

Като резултат от СЕМ наблюденията може да бъде направено обобщението, че във всички случаи ликвационните процеси предхождат кристализацията. Наблюдават се образци, в които капките са аморфни, а матрицата е кристализирала при случаите на висока концентрация на MoO_3 , както и обратния случай, когато матрицата е аморфна, а в нея са потопени ликвационни капки, в които впоследствие е протекла кристализация, при ниски концентрации на MoO_3 . Други интересни случаи са свързани с невъзможността процесите на агрегация да приключат до достигане на равновесно състояние в рамките на приложените скорости на охлаждане на стопилите. В резултат на това протича многоетапно разслояване на няколко микрофази, разположени една в друга. Това явление за първи път е описано в работите на Vogel [57].

6.4. Технологичен анализ

Освен горепосочените причини за течнофазово разслояване, технологията на получаване на стъклата от преохладените стопилки също има значение за появата на нееднородности. Така например, те могат да се получат в резултат от незавършени процеси на топене на изходните материали. Тези случаи на разслояване и образуване на микрохетерогенности, подробно описани в дисертационния труд на Кашчиева [58], са взети под внимание в настоящите изследвания, без да са обект на специално разглеждане.

7. ИЗВОДИ

- Доказано е, че класическите многокомпонентни боросиликатни стъкла, в които концентрацията на MoO_3 е ниска, се топят в интервала 1300-1400 °C, но за постигане на пълна хомогенизация и застъкляване е необходима температура над 1400 °C. Под тази температура във всички изследвани образци се наблюдават области на кристализация, поради незавършени процеси на застъкляване;
- Установено е, че във всички многокомпонентни боросиликатни стъкла с участието на MoO_3 протичат процеси на микроразслояване, а при концентрация на MoO_3 над 20% - и макроразслояване;
- Доказано е, че с внасянето на Nd в многокомпонентни боросиликатни стъкла с участието на MoO_3 се наблюдава кристализация на фазата $\text{Na}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Mo}_4$;
- Резултатите от проведените изследвания показват, че не е възможно предотвратяването на появата на течнофазово разслояване в изследваните многокомпонентни стъкла;
- Направеният комплексен анализ показва, че причините за невъзможността за предотвратяване на това разслояване могат да бъдат свързани със структурни, термодинамични, кинетични и технологични фактори:
 - От структурна гледна точка, причината за течно фазовото разслояване е резултат от несъвместимостта на молибденовите структурни единици със структурните единици на боратната мрежа, тъй като не са установени връзки Mo-O-B и Mo-O-Si. Това явление би могло да се дължи на силата на връзката кислород-метал, вследствие на което в стопилката могат да се образуват отделни области богати на Mo – O и Si-O връзки ;
 - От термодинамична гледна точка разслояването в многокомпонентните стъкла може да се дължи на припокриването на областите на разслояване в съставлящите бинарни и тройни системи;
 - От кинетична гледна точка поради неравновесните условия на охлаждане могат да протекат процеси на образуване на микроагрегирани области с различен химичен състав в различна степен на развитие в обема на образците, което влияе върху кристализационните процеси протичащи след това;
 - От технологична гледна точка течнофазовото разслояване може да е свързано с незавършени процеси на топене на изходните материали.

- С проведените изследвания се доказва, че с увеличаването на концентрацията на СаО в многокомпонентната система отново се наблюдава появата на течнофазово разслояване, но се образува по-стабилна кристална структура на фазата CaMoO_4 ;
- При синтеза на молибдатни фази е установено, че фазата $\text{Na}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Mo}_4$ може да се синтезира както чрез твърдофазна реакция, така и от преохладена стопилка;
- За намаляване на последствията от наблюдаваното течнофазово разслояване е необходимо да бъдат синтезирани многокомпонентни състави, в които могат да кристализират по-стабилни молибдатни фази.

Постигането на тази цел може да се реализира чрез:

- Повишаване на концентрацията на Nd, Ca, Zr и/или W, което би довело до създаване по стабилни молибдатни фази;
- Топене в редукционна среда, в резултат на което Mo^{6+} йоните се превръщат в Mo^{5+} йони и по този начин могат да се получат по-стабилни молибдатни фази (фази на Магнели).
- Поддържане на концентрация на Мо в съставите под 10-15 мас.% чрез промяна на съотношението ВАО/ фрита в посока намаляване на съдържанието на ВАО в стопилката.

8. ПРИНОСИ

- Резултатите от проведените изследвания допринасят за изясняването на процесите на течнофазово разслояване на молибдатната фаза в многокомпонентни боросиликатни стъкла;
- Получените резултати могат да бъдат използвани при разработването на нови многокомпонентни състави на стъкла за имобилизация на ВАО;
- От проведените изследвания се доказва, че е невъзможно да бъде избегнато течнофазовото разслояване в многокомпонентни боросиликатни стъкла с участието на MoO_3 . Причините за това са структурни, термодинамични, кинетични.

Литература

- [1] International Atomic Energy Agency, *Power reactor information system*, 2014
- [2] O.G. Batyukhanova, *Glasses for Nuclear waste immobilization M.I. Ojovan Immobilisation science kaboratory, University of Sheffield, , SUESIA "Radon, Moscow – WM'07 Conference, Tuscon, AZ, 2007*
- [3] Donald, B.L. Metcalfe, R.N. Taylor, *Review the immobilization of high level radioactive waste using ceramics and glasses – I.W. – Journal of Materials Sciences* 32, (1997)
- [4] G. Calas, M. Le Grand, L. Galois, D. Ghaleb, *Structural role of molybdenum in nuclear glasses: an EXAFS study, Journal of Nuclear Materials*, **322**, (2003), 15–20
- [5] O.Fabrichnaya, *Cesium – Molybdenium – Oxygen, Landolt – Börnstein Database Springer-Verlag*, **11C4**, (2007), p 244-259
- [6] А.С.Пахомова, С.В. Кривовичев, *Кристаллохимия молибдатов цезия*, Санкт-Петербургское отделение. СПбГУ
- [7] T.Taurines et al., *Synthesis of powellite-rich glasses for high level waste immobilization , "Conference on the Structure of Non-Crystalline Materials , (2010)*
- [8] R.J.Hand et al., *Europe. Soc. Glass Sci. Techn.*, **46 (2)**, (2005),p 121.
- [9] N.Henry et al., *Pinet Heat treatments versus microstructure in a molybdenum-rich borosilicate, J. Non-Cryst. Solids* 333, (2004), p 199-205
- [10] D.Caurant et al., *Effect of Molybdenum on the Structure and on the Crystallization of SiO₂–Na₂O–CaO–B₂O₃ Glasses, JACS*, Vol 90, Issue 3, 774–783, (2007)
- [11] M.Magnin et al., *Modification of Molybdenum Structural Environment in Borosilicate Glasses with Increasing Content of Boron and Calcium Oxide by ⁹⁵Mo MAS NMR, JACS*, **94**, 12, 4274 - 4282, (2011)
- [12] E.Kashchieva, V.I. Ivanova, B. Shivachev, *Nanoscience & Nanotechnology*, **4**, (2004), p.275
- [13] R. J. Hand, R. J. Short, S. Morgan, N.C.Hyatt, G. Moebus, W. E. Lee, *Europe. Soc. Glass Sci. Techn.*, **46 (2)**, (2005),p 121.
- [14] G. Calas, M. Le Grand, L. Galois, D. Ghaleb, *J. Nuclear Mater*, **322**, (2003) , p 15
- [15] A. Jouan, *Proc. Int. Congr. Glass*, **1**, (2001), p 286.
- [16] N. Henry, P. Deniard, S. Jobic, R. Brec, C. Fillet, F. Bart, A. Grandjean, O.Pinnet, *J. Non-Cryst. Solids*, **333**, (2004), p 199.
- [17] D. Caurant, O. Majerus, E. Fedel, M. Lenoir, C. Gervais, O. Pinet, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **90 (3)**, (2007), p 774
- [18] N. Chouard, D. Caurant, O. Majerus, J.-L. Dussossoy, A. Ledieu, S. Peugeot, R. Baddour-Hadjean, J.-P. Pereira-Ramos, *J. Non-Crystal. Solids*, **357**, (2011), p 2752.
- [19] *Phase Equilibrium Diagrams Version 3.1 NISR*
- [20] Yu. Petrosyan, V. Zhukovskii, O. Ustinov, T. Panfilova, *Zh. Neorg. Khim.*, **22 [10]**, (1977), p 2841.
- [21] X. Sun, W. Li, X. Wang, X. Jing, *Phase. Trans.*, **83 [7]**, (2010) p 491.
- [22] E. Groschuff, *Z. Anorg. Chem.*, **58 [1]** (1908), p 113.
- [23] T. Yanushkevich, V. Zhukovskii, *Zh. Neorg. Khim.*, **18 [8]**, (1973), p 2234.
- [24] W. Crichton, A. Grzechnik, *Z. Kristallogr. NCS*, (2004) p 337.
- [25] V. Marques, L. Cavalcante, J. Sczancoski, A. Alcantara, M. O. Orlandi, E. Moraes, E. Longo, J. Varela, M. Siu Li, M. R. M. C. Santos, *Cryst. Growth Design*, **10** (2010), p 4752.
- [26] Е. Роде, Г. Лисанова, Л. Гохман, *Неорг. матер.*, **7**, (1971), p 2101
- [27] W. Jeitsko, *Acta. Cryst.*, **B 29**, (1973), p 2074.
- [28] М. Порай-Кошиц, Л. Автомян, *Кристаллохимия и стереохимия координационных соединений молибдена*, Москва, Наука, 1974.
- [29] T. Schleid, I. Hartenbach, *Acta. Cryst.*, **E67**, (2011), p 71.
- [30] М. Мохосоев, И. Кокот, И. Кононенко, *Журнал. Неорг. Хим.*, **Том XV**, (1970), p 1684
- [31] T. Shironina, S. Akhmetov, M. Pyatunin, A. Storonkin, *Vestn. Leningr. Univ., Ser. 4: Fiz., Khim.*, **18 [3]**, (1985) p 98.
- [32] A. Parchur Raghmani, S. Ningthoujam, *Dalton Trans.*, **40**, (2011) p 7590.
- [33] V. Mahadevan, T. Pradeep, M. J. Bushiri, R. S. Jayasree, V. U. Nayar, *Spectrochim. Acta*, **part A 53**, (1997), p 867.
- [34] Dimitriev, Y., & Iordanova, R., *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol*, **B 50 (2)**, (2009), p 123.
- [35] Y. Dimitriev, R. Iordanova, L. Aleksandrov, K. L. Kostov, *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol.*, **B 50 (3)**, (2009), p 218.
- [36] W.Vogel, *Glass Chemistry*, Springer-Velvag, (1992)

- [37] J. Zarzycki, *Glasses and vitreous state, Cambridge Solid State Science Series, Cambridge University Press, New York*, (1991), p. 229.
- [38] A. Varshneya, *Fundamentals of Inorganic Glasses*, Harcourt Brace & Company, (1993)
- [39] P. Hudon, D. R. Baker, *J. Non-Cryst. Sol.*, **303**, (2002), p 299.
- [40] P. Hudon, D. R. Baker, *J. Non-Cryst. Sol.*, **303**, (2002), p 354.
- [41] Y. Kowamoto, K. Clemons, M. Tomazwa, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64 (5)**, (1981), p 292.
- [42] Д. Илиева, *Дисертация на тема хетерогенни структури в нетрадиционни боратни стъкла*, ХТМУ, София (2012)
- [43] B. E. Warren, H. Krutter, O. Morningstar, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **19**, (1936), p. 202.
- [44] B. E. Warren and M. K. Mozzi, *J. Appl. Cryst.*, **3**, (1970), p. 59.
- [45] Е. М. Милюков, С. С. Касимова, *Несмешивающиеся расплавы и стекла*, изд. "Фан", (1981).
- [46] Н. С. Андреев, О. В. Мазурин, Е. А. Порай – Кошиц и др. *Явления ликвации в стеклах*, изд. "Наука", (1974).
- [47] E. Kashchieva, P. Hinkov, Y. Dimitriev, S. Miloshev, *J. Mater. Sci. Lett.*, **13**, (1994), p. 1760.
- [48] J. Zarzycki, *In: Proc. X-th Intern. Cong. on Glass, Kyoto 12*, (1974), p. 28.
- [49] J. Zarzycki, F. Naudin, *J. Chim. Phys. Phys-Chim. Biol.*, **58**, (1961), p. 803.
- [50] J. Zarzycki, F. Naudin, *Phys. Chem. Glassl.*, **8 II**, (1967), p. 7.
- [51] E. A. Porai-Koshits, *The Structure of Glass*, Consultants Bureau, New York, (1958), p. 25.
- [52] V. Maltzev, N. Chobanal at al., *Z. Neorg. Chem.*, **XIX**, (1974), p. 1617.
- [53] *NISR, phase equilibrium diagrams Version 3.1.*
- [54] *ACerS-NIST, phase equilibrium diagrams CD-ROM database, Version 2.1.*
- [55] I. Polykova, *Phys. Chem. Glasses*, **41 (5)**, (2000), p 247.
- [56] P. Taylor, D. G. Owen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64 (6)**, (1981), p 360.
- [57] W. Vogel, *Glass Chemistry*, 2nd Ed., (1994).
- [58] Е. Кашчиева, *Дисертация*, ВХТИ (1984).

Списък на публикациите по дисертацията:

- [1] Е. Кашчиева, **И. Петров**, Ст. Славов, Я. Димитриев, Енергийни източници – труден и отговорен избор, Сборник Доклади от XXXVI-та Национална научна конференция по физика "Физика и енергетика", София, 3 - 6 април 2008, стр. 127-130.
- [2] **И. Петров**, Д. Христова, Е. Кашчиева, Я. Димитриев, Многокомпонентни моделни стъкла за имобилизация на радиоактивни отпадъци, Сборник Доклади от Международна Научна Конференция УНИТЕХ'09, 20 - 22 ноември 2009, Габрово, том III, стр. 592-596.
- [3] E. Kashchieva, **I. Petrov**, L. Aleksandrov, R. Iordanova and Y. Dimitriev, Microstructure of multicomponent borosilicate glasses containing MoO₃, Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology B 53 (6) (2012) 264-270.
- [4] **И. Петров**, Л. Александров, М. Стаменова, Е. Кашчиева, Я. Димитриев, Многокомпонентни моделни боросиликатни стъкла с участие на MoO₃ за имобилизация на радиоактивни отпадъци, *BgNS Transactions*, 16, N2, 2011, стр.45 - 50.

Участия в конференции

- [1] XXXVI-та Национална научна конференция по „Въпроси на обучението по физика“, “Физика и енергетика”, 3 - 6 април 2008, София - доклад,
- [2] Международна НК УНИТЕХ’09, 20 - 22 ноември 2009, Габрово - доклад.
- [3] 2ème Colloque scientifique international des chercheurs francophones, Sciences et Technologies SCITECH 2010, Sofia, 15 – 17 avril 2010 – постер.
- [4] VII-ма Научна постерна сесия за студенти, докторанти и млади учени, 19 май 2010, ХТМУ - София – постер.
- [5] International Conference on the Chemistry of Glasses and Glass-Forming Melts, 4 – 8 September 2011, Oxford, UK - доклад.
- [6] V-th Balkan Conference on Glass Science & Technology, XVII-th Conference on Glass and Ceramics, 25 – 29 September 2011, Nessebar, Bulgaria - постер.
- [7] Международна годишна конференция на Българското ядрено дружество „Ядрената енергия за хората – Укрепване на ядрения изследователски учебен център”, 8 – 11 ноември 2011 г., Банско - доклад.