

© Столяр С. В., Грищенко Л. В., Сычева Г. А., Столярова В. Л.

## Температурные зависимости вязкости некоторых стекол системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

*Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН, Россия,  
199155, Санкт-Петербург, ул. Одоевского, 24, корп. 2*

В работе определены значения вязкости стекол системы  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  в интервале 300–670 °С методом изгиба на кварцевом вискозиметре. Получены зависимости вязкости стекол от температуры, а также рассчитаны значения температур, при которых вязкость исследованных стекол равна  $10^{11}$ ,  $10^{12}$ ,  $10^{13}$  П.

**Введение.** Стекла на основе щелочно-боросиликатных систем нашли широкое применение при производстве электровакуумных и специальных стекол. Физико-химические свойства, включая и данные о вязкости, стекол и расплавов системы  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , представляют значительный интерес для разработки новых многокомпонентных стекол со специальными свойствами. При захоронении радиоактивных отходов в боросиликатные матрицы вводятся, в частности, соединения цезия на этапе гомогенизации боросиликатных расплавов с последующим их отверждением [1]. В связи с этим информация о вязкости основных компонентов полученных стекол, содержащих также и  $\text{Cs}_2\text{O}$ , представляет значительный интерес для оптимизации условий проведения указанного технологического цикла. Однако экспериментальных данных о величинах вязкости в зависимости от температуры в интервале стеклования ( $10^{11}$ – $10^{13}$  П) системы  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  в литературе не найдено. По этой причине цель настоящей работы состояла в определении значений вязкости стекол в системе  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  в зависимости от температуры в интервале стеклования.

**Результаты эксперимента.** В настоящей работе были изучены образцы стекол системы  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , составы которых по синтезу приведены в табл. 1. Синтез стекол был выполнен из  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  «осч»,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  «хч» и  $\text{SiO}_2$  (99.99), причем количество необходимой шихты было рассчитано на 75 г готового продукта. Исходные реагенты перетирались в яшмовой ступке. Варка стекол проводилась в силитовой печи в платиновых тиглях при 800–1350 °С (в зависимости от содержания оксидов в заданном стекле) при выдержке в течение двух часов. Загрузка шихты проводилась постадийно не-

большими порциями. Выработка стекла была выполнена методом быстрой закалки на металлическую плиту, шайбу с прижатием молотом или на другие формы. Часть стекол отжигалась в лабораторной муфельной печи при температурах от 350 до 450 °С в течение двух–четырех часов с последующим охлаждением до комнатной температуры.

Следует заметить, что из 24 синтезированных образцов с различным содержанием оксида цезия удалось получить только девять, пригодных для измерения вязкости. Остальные образцы кристаллизовались, расслаивались либо рассыпались при подготовке для проведения экспериментов.

На рис. 1 сопоставлены данные о наличии области стеклообразования в системе  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , полученные в настоящей работе и ранее в [2–4], а также приведена область ликвации [5]. Как следует из рис. 1, полученные результаты находятся в соответствии с ранее полученными данными [2–4] и указывают на существование более широких областей стеклообразования и ликвации в исследуемой системе.

Измерения вязкости были выполнены на кварцевом вискозиметре системы Клюева [6] с использованием образцов следующих размеров  $30 \times (2-4) \times (2-4)$  методом изгиба. При выдержках температура в печи поддерживалась с точностью  $\pm 1$  °С.

В табл. 2 приведены коэффициенты  $A$  и  $B$  в уравнении  $\lg \eta = AT + B$ , где  $A$ ,  $B$  – параметры интерполяции,  $T$  – температура (°С). В этой же таблице даны температуры, рассчитанные с привлечением полученных зависимостей, при которых вязкости исследованных стекол в системе  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  была равна  $10^{11}$ ,  $10^{12}$  и  $10^{13}$  П.

Принимая во внимание результаты, приведенные в табл. 2, следует отметить, что при увеличении содержания оксида цезия вязкость увеличивается при понижении содержания оксида кремния. По-видимому, одной из причин наблюдаемого эффекта может быть изменение координационного числа бора с трех до четырех при введении иона цезия. Это может приводить к упрочнению основной сетки стекла, а следовательно, и к увеличению вязкости. Иллюстрацией этого может служить рис. 2, на котором приведена изокома (линия с одинаковой вязкостью, в нашем случае вязкость равна  $10^{12}$  П) для образцов с постоянным соотношением оксидов  $\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ , равным соответственно 1.5 и 4.0.

**Заключение.** В работе получены температурные зависимости вязкости образцов девяти стекол с различным содержанием оксида цезия в системе  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  при изменении вязкости от  $10^{11}$  до  $10^{13}$  П. Показано существование более широких областей стеклообразования и ликвации в системе  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .

При увеличении содержания оксида цезия вязкость стекол в системе  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  увеличивается при понижении содержания оксида кремния. По-видимому, одной из причин наблюдаемого эффекта может быть изменение координационного числа бора от трех до четырех при введении иона цезия.

Настоящее исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в соответствии с проектом № 04-03-32886а.

### Список литературы

1. *Соболев И. А., Ожован М. И., Щербатова Т. Д., Батюхова О. Г.* Стекла для радиоактивных отходов. М.: Энергоатомиздат, 1999. 240 с.
2. *Акимов В. В.* Свойства рубидиевых, цезиевых и литиевоцезиевых боросиликатных стекол // Физ. и хим. стекла. 1989. Т. 15. № 5. С. 753–757.
3. *Акимов В. В.* Микротвердость щелочно-боросиликатного стекла // Физ. и хим. стекла. 1989. Т. 15. № 6. С. 869–873.
4. *Feller S. A., Kottke J., Welter J. et al.* Physical properties of alkaliborosilicate glasses // Proc. II Intern. Conf. Borate Glasses, Crystals and Melts. 1997. P. 246–253.
5. *Галахов Ф. Я., Аверьянов В. И., Вавилонова В. Т., Арешев М. П.* Области метастабильной ликвации в системах  $\text{K}_2\text{O}(\text{Rb}_2\text{O}, \text{Cs}_2\text{O})-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  // Физ. и хим. стекла. 1981. Т. 7. № 1. С. 38–41.
6. *Клюев В. П.* Автоматический кварцевый dilatометр // Методы и приборы для точных dilatометрических исследований материалов в широком диапазоне температур. Тез. докл. I Всес. совещ. Л., 1973. С. 77–81.

Таблица 1

Характеристика стекол системы  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 

Содержание оксидов по синтезу, мол. %			Особенности поведения в процессе определения вязкости
$\text{Cs}_2\text{O}$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	
15.0	15.0	70.0	Выше 600–650 °С стекло опалесцирует, что, по-видимому, связано с протеканием процесса ликвации
10.0	54.0	36.0	Прозрачное стекло
10.0	72.0	18.0	Прозрачное стекло
6.0	75.0	19.0	Прозрачное стекло. Выше 300–330 °С цвет образца изменился на коричневый
6.0	56.0	38.0	Прозрачное стекло
20.0	48.0	32.0	Выше 470–500 °С в образце появились белые слои, которые, по-видимому, вызваны процессами ликвации или кристаллизации
33.3	40.0	26.7	Образец гидратирован. При 375–385 °С вязкость постоянно увеличивается, а на поверхности образца образуется налет, связанный с кристаллизацией или дальнейшей гидратацией
33.3	13.7	53.0	Образец гидратирован. Выше 410–440 °С на поверхности образца наблюдается налет, связанный с кристаллизацией, ликвацией или дальнейшей гидратацией
15.0	51.0	34.0	Прозрачное стекло

Таблица 2

Температурная зависимость вязкости стекол системы  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 

Содержание оксидов, мол. %			Коэффициенты $A$ и $B$ в уравнении (1)		$T(^{\circ}\text{C})$ , соответствующая $\lg \eta$ , равному		
$\text{Cs}_2\text{O}$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$A$	$B$	13	12	11
10.0	54.0	36.0	-0.0492	30.98	366	387	406
10.0	72.0	18.0	-0.0584	31.70	320	337	354
15.0	15.0	70.0	-0.0293	31.18	621	655	689
15.0	51.0	34.0	-0.0444	31.58	418	441	464
20.0	48.0	32.0	-0.0461	34.18	460	481	503
33.3	40.0	26.7	-0.0330	25.28	372	402	433
33.3	13.7	53.0	-0.0554	35.32	403	421	439
6.0	56.0	38.0	-0.0484	29.24	336	356	377
6.0	75.0	19.0	-0.0573	30.33	302	320	337

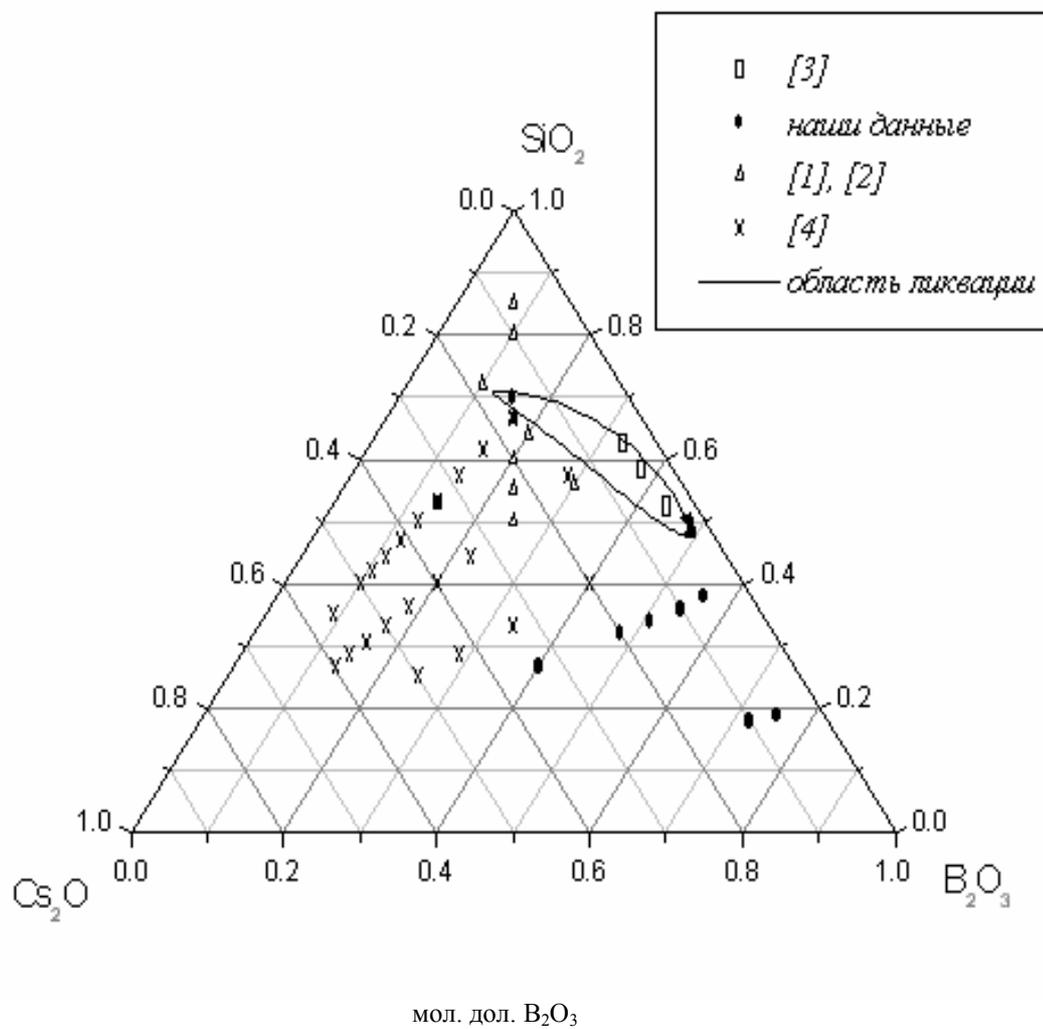


Рис. 1. Области стеклообразования и ликвации в системе  $Cs_2O-B_2O_3-SiO_2$ , полученные в настоящей работе и имеющиеся в литературе [2-5]:

□ – [4];

● – данные, полученные в настоящей работе;

△ – [2,3];

× – [5];

— - линия, ограничивающая область ликвации [5].

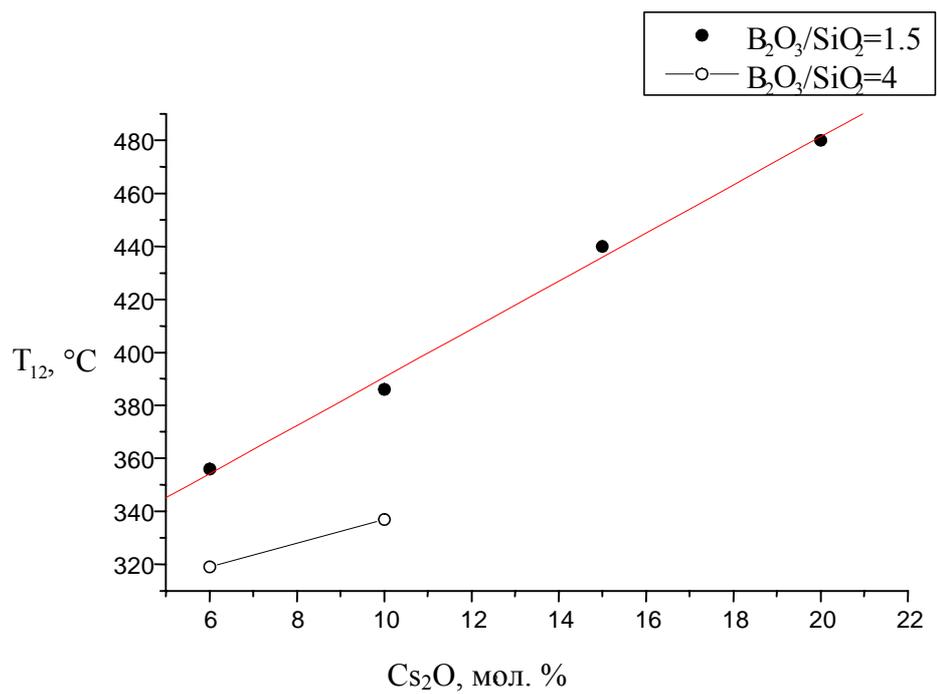


Рис. 2. Изокома  $T_{12}$  стекол в системе  $Cs_2O-B_2O_3-SiO_2$  при постоянном соотношении оксидов  $B_2O_3:SiO_2$ , равном 1.5 и 4.0.