

© Столярова В. Л., Лопатин С. И., Белоусова О. Л., Грищенко Л. В.

Фазовые равновесия и термодинамические свойства компонентов системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при высоких температурах

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

В интервале 873–1073 К изучены фазовые равновесия в системе $\text{Cs}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3-\text{Cs}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ при использовании методов отжига и закалки и высокотемпературной микроскопии с последующим рентгенофазовым анализом полученных образцов. Определен состав пара и найдены значения активностей компонентов, а также энергии Гиббса в стеклах и расплавах системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при температуре 1020 К. Показано, что в в стеклах и расплавах, содержание которых отвечает составам системы $\text{Cs}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3-\text{Cs}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$, наблюдаются положительные значения отклонения активностей CsBO_2 от идеальности и отрицательные величины активностей $\text{Cs}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ и, как следствие, изменения знака отклонений от идеальности значений энергии Гиббса.

Введение. Изучение фазовых равновесий, процессов испарения и термодинамических свойств стекол и расплавов системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ представляет значительный интерес в связи с проблемами захоронения радиоактивных отходов в боросиликатные матрицы, а также для получения новых стекол специального назначения.

Информация о фазовых равновесиях в системе $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ограничена в отличие от других щелочно-боросиликатных систем результатами работ [1–2], в которых основное внимание уделено свойствам стекол. Физико-химические свойства стекол и область стеклообразования в системе $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ изучены в работах [3, 4], области метастабильной ликвации были определены в [5]. Значения термодинамических свойств четырех образцов системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ были впервые определены методом ЭДС [6]. Величины активности CsBO_2 и $\text{Cs}_2(\text{BO}_2)_2$ при 1000 К для стекла, состава

с соотношением оксидов $\text{Cs}_2\text{O} : \text{B}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1:1:3$ были определены методом дифференциальной масс-спектрометрии [7].

Изучение фазовых равновесий в системе $\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ было выполнено в интервале температур 873–1073 К, что позволило определить фазы, существующие ниже температуры ликвидуса. Работа проводилась с привлечением методов отжига и закалки с использованием высокотемпературной микроскопии. Используя этот традиционный подход, ранее было выполнено значительное число экспериментальных исследований фазовых диаграмм силикатных систем, в частности системы $\text{Rb}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ [8]. Метод высокотемпературной микроскопии для исследования фазовых равновесий в многокомпонентных силикатных системах достаточно подробно описан в [9].

Для исследования фазовых равновесий в системе $\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ были приготовлены смеси 11 составов (табл. 1). В качестве исходных реактивов были использованы CsCO_3 марки «осч 19-2», H_3BO_3 («осч 13-4») и SiO_2 («осч 12-4»). В связи с высокой гигроскопичностью реагентов и полученных смесей работа проводилась в изолированном боксе в присутствии осушителя. Синтез образцов системы $\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ проводился в силитовой печи КО-14 в воздушной атмосфере в интервале 293–1073 К с последующей закалкой. Был выполнен рентгенофазовый анализ образцов, полученных в результате синтеза при температурах 873, 973 и 1073 К. Время синтеза при каждой из температур составляло 1 ч. Несмотря на высокое содержание оксида цезия в исходных смесях при температуре 1073 К были получены стекла с содержанием оксидов, как в образцах смесей 5–8, что подтвердил рентгенофазовый анализ (табл. 2). Однако полученные стекла не обладали химической устойчивостью на воздухе в отличие от стекол аналогичных составов, полученных в [3].

Следует отметить, что при температуре синтеза 773 К спекание становилось заметным только для образцов, содержащих максимальное коли-

чество оксида бора (образцы 1, 2 и 10), для всех остальных образцов (табл. 1) температура синтеза была явно недостаточной для полноты протекания реакции. При температуре 873 К существование жидкой фазы (расплавов) не наблюдалось ни для одного из исследуемых образцов, несмотря на то, что спекание компонентов в рассматриваемых смесях протекало интенсивно. При повышении температуры до 973 К наблюдалось плавление некоторых исходных смесей. Увеличение температуры до 1073 К приводило к появлению расплавов практически во всех рассматриваемых образцах, за исключением 11. Рентгенофазовый анализ (РФА) исследуемых образцов выполнялся на всех стадиях синтеза. Результаты РФА образцов 1–11 представлены на рис. 1 и в табл. 2.

Методом высокотемпературной микроскопии определены температуры плавления образцов 1–11 (табл. 2) и построена кривая ликвидуса в системе $\text{Cs}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\text{--Cs}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ (рис. 2).

Термодинамические свойства расплавов системы $\text{Cs}_2\text{O}\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ при высоких температурах. Изучались процессы испарения и термодинамические свойства расплавов системы $\text{Cs}_2\text{O}\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ с содержанием оксидов, приведенным в табл. 3. Синтез стекол в системе $\text{Cs}_2\text{O}\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ был выполнен по методике [10]. Следует отметить, что при этом, однако, наблюдалась более широкая область стеклообразования в системе $\text{Cs}_2\text{O}\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, чем в [3].

Термодинамические свойства системы $\text{Cs}_2\text{O}\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ рассчитывались на основании результатов исследования методом высокотемпературной дифференциальной масс-спектрометрии на масс-спектрометре МС-1301 при энергии ионизирующих электронов 25 эВ. Испарение исследуемых образцов проводилось из сдвоенной молибденовой камеры, нагреваемой печью сопротивления. Температура измерялась платиноплатинородиевой термопарой. Калибровка аппаратуры проводилась путем сравнения экспериментально полученных значений давления пара вещества, рекомендованного в качестве стандарта, с данными, принятыми в лите-

ратуре. Это позволяло также определить градиент температур (ΔT) между камерами, используемыми для испарения вещества, выбранного в качестве стандарта при определении активностей компонентов, и исследуемого образца. Для калибровки эффузионных камер было выбрано серебро, парциальное давление которого рекомендовано ИЮПАК [11] в качестве стандартной величины. Найденная в результате калибровки величина ΔT в дальнейшем учитывалась при определении активностей компонентов исследуемой системы. Для определения природы ионов в масс-спектрах пара проводили понижение ионизирующего напряжения и измерение энергии появления (ЭП) ионов, образующихся в масс-спектрах пара, получая зависимости эффективности ионизации исследуемых молекулярных форм пара от ионизирующего напряжения. Для расчета систематической погрешности ЭП ионов была определена энергия появления серебра – стандарта с хорошо известной величиной ЭП, равной 7.2 эВ [12].

Максимальная температура нагрева блока камер с образцами печью сопротивления составляла 1550 К. При этой температуре было невозможно испарить диоксид кремния полностью, поэтому после измерений активностей CsVO_2 в расплавах системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ камера с остатками образца переставлялась на высокотемпературный испаритель, с помощью которого остатки образца полностью удалялись из эффузионных камер.

Результаты эксперимента. В масс-спектрах пара над образцами 1–10 (табл. 3) в интервале 950–1110 К были идентифицированы следующие ионы: Cs^+ , CsVO_2^+ и Cs_2VO_2^+ . Соотношение интенсивностей ионных токов $\text{CsVO}_2^+/\text{Cs}^+$ при фокусировке ионно-оптической системы масс-спектрометра по величине ионного тока CsVO_2^+ при испарении образцов 1–4 и 7 было постоянным и составляло 0.03–0.05, а соотношение интенсивностей ионных токов Cs_2VO_2^+ и CsVO_2^+ изменялось в зависимости от состава расплава и температуры. ЭП ионов в паре над расплавами системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ были равны (± 0.2 эВ) $\text{Cs}^+ - 9.5$, $\text{CsVO}_2^+ - 8.5$, $\text{Cs}_2\text{VO}_2^+ - 10.2$. Для образцов 5, 6 и 8–10 величина отношения ионных токов $\text{CsVO}_2^+/\text{Cs}^+$ была меньше чем

0.03–0.05 и зависела от мольного соотношения $\text{Cs}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$. Величина ЭП иона Cs^+ в паре над указанными образцами была равна 3.8 эВ. При изотермической выдержке интенсивности ионных токов ионов Cs^+ , CsBO_2^+ и Cs_2BO_2^+ в масс-спектрах пара над образцами 1–10 постепенно уменьшались, причем снижение интенсивностей вышеуказанных ионных токов проходило симбатно, а в масс-спектрах пара над образцами 5, 6 и 8–10 – с увеличением величины отношения $\text{CsBO}_2^+/\text{Cs}^+$. В масс-спектре пара над образцом 11 при 950–1050 К был найден только ион Cs^+ , ЭП которого была равна 3.8 эВ. В масс-спектре пара над образцом 11 (индивидуальный силикат цезия) начиная с температуры ~650 К регистрировался только ионный ток Cs^+ с ЭП 3.8 эВ. Измерение температурной зависимости величины ионного тока Cs^+ в интервале 690–770 К и величин парциального давления пара атомарного цезия, определенных методом сравнения ионных токов с использованием серебра в качестве стандарта давления, позволило получить уравнение зависимости давления пара Cs от температуры

$$\lg(p_{\text{Cs}}, \text{Па}) = -(9096 \pm 171)/T + (10.27 \pm 0.23) .$$

Начиная с 850–900 К при изотермической выдержке интенсивность ионного тока Cs^+ в масс-спектре пара над Cs_2SiO_3 постепенно понижалась.

Анализ масс-спектров пара и их зависимости от температуры и времени испарения, (соотношение интенсивностей ионных токов, величины ЭП ионов в масс-спектрах пара и вид кривых эффективности ионизации) позволяет заключить, что пар над расплавами системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ в интервале 995–1110 К в основном состоит из мономерных молекул CsBO_2 и незначительного количества димеров $(\text{CsBO}_2)_2$, что наблюдалось при испарении образцов 1–4 и 7. ЭП иона Cs^+ , равная 9.5 эВ, была связана с протеканием процесса диссоциативной ионизации CsBO_2 [13, 14]. Присутствие в масс-спектрах пара над расплавами системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ионов CsBO_2^+ с энергией появления 8.5 эВ и ионов Cs_2BO_2^+ с энергией появления 10.2 эВ соответствовало процессу прямой ионизации молекул CsBO_2 и диссоциативной $(\text{CsBO}_2)_2$ [13, 14]. В паре над образцами 5, 6 и 8–10 помимо молекул CsBO_2 и

$(\text{CsBO}_2)_2$ присутствует также атомарный цезий, о чем свидетельствовала величина ЭП иона Cs^+ , равная 3.8 эВ [11].

Определение активности CsBO_2 в расплавах системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при 1020 К. В расплавах системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при взаимодействии компонентов образуются, в частности, соединения CsBO_2 и Cs_2SiO_3 . Значения активностей CsBO_2 в расплавах системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ были определены с использованием соотношений

$$a(\text{CsBO}_2) = \frac{I_M}{I_M^0}, \quad (1)$$

$$a(\text{CsBO}_2) = \frac{I_D/I_M}{I_D^0/I_M^0}, \quad (2)$$

где a_i – активность i -го компонента в расплаве, I_D , I_M – интенсивности ионных токов димера и мономера в масс-спектре пара над расплавом заданного состава и исследуемой системы соответственно, I_D^0 , I_M^0 – интенсивности ионных токов димера и мономера в масс-спектре пара над индивидуальным метаборатом цезия. Найденные значения активностей CsBO_2 в расплавах системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при 1020 К даны в табл. 3.

Обсуждение результатов. Масс-спектры пара над образцами 1–4 и 7 практически не отличаются от масс-спектров пара над индивидуальным метаборатом цезия, полученными в [13–15]. Методика расшифровки масс-спектров пара над метаборатами щелочных металлов и определение молекулярных предшественников ионов Cs^+ , CsBO_2^+ и Cs_2BO_2^+ была детально рассмотрена в [14]. Показано, что ионы M^+ , MBO_2^+ образуются при ионизации мономерных молекул, а M_2BO_2^+ – димерных. ЭП ионов в масс-спектрах пара над расплавами системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, определенные в настоящей работе, в пределах погрешности измерений совпадают с ЭП ионов, измеренными в [13]. Характер зависимости интенсивностей ионных токов в масс-спектрах пара над расплавами системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ от времени испарения при постоянной температуре и величины ЭП ионов в исследуемых масс-спектрах

пара позволяет утверждать, что состав пара над образцами 1–4 и 7 при 1020 К качественно не отличается от состава пара над индивидуальным метаборатом цезия. Таким образом, испарение образцов 1–4 и 7 протекает преимущественно по схеме



Известно, что соотношение мономер–димер в масс-спектрах пара над исследуемой системой зависит от состава конденсированной фазы и температуры. Таким образом, присутствие атомарного цезия в паре над образцами 5, 6 и 8–10, связано с термической диссоциацией силиката цезия согласно уравнению



что подтверждается результатами исследования процесса испарения образца 11.

Часть тройной системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, а именно образцы 6–11, можно рассматривать как псевдобинарную систему $\text{CsBO}_2-\text{Cs}_2\text{SiO}_3$, в которой содержание CsBO_2 изменяется от 0 до 1 (мол. дол.). Активности CsBO_2 в образцах псевдобинарной системы $\text{CsBO}_2-\text{Cs}_2\text{SiO}_3$ были определены по уравнению (1) с использованием индивидуального метабората цезия в качестве стандарта. Активность Cs_2SiO_3 была рассчитана интегрированием уравнения Гиббса–Дюгема, представленного в следующем виде:

$$\ln \Gamma(\text{Cs}_2\text{SiO}_3) = - \int_{\ln \Gamma^0(\text{CsBO}_2)}^{\ln \Gamma(\text{CsBO}_2)} \frac{x (\text{CsBO}_2)}{x (\text{Cs}_2\text{SiO}_3)} d \ln \Gamma(\text{CsBO}_2), \quad (5)$$

$$a_i = \gamma_i x_i. \quad (6)$$

Химические потенциалы компонентов, энергия Гиббса и соответствующие избыточные величины для стекол и расплавов системы $\text{CsBO}_2-\text{Cs}_2\text{SiO}_3$ были найдены из уравнений

$$\Delta \mu_i = RT \ln a_i, \Delta G = \sum x_i \Delta \mu_i, \Delta \mu_i^E = RT \ln a_i - RT \ln x_i, \Delta G^E = \sum x_i \Delta \mu_i. \quad (7)$$

В уравнениях (5)–(7) значения a_i , γ_i и $\Delta\mu_i$ – активность, коэффициент активности и химический потенциал i -ого компонента, x_i – мольная доля компонента, ΔG – интегральная энергия Гиббса, а $\Delta\mu_i^E$ и ΔG^E – соответствующие избыточные величины для стекол и расплавов псевдобинарной системы $\text{CsBO}_2\text{–Cs}_2\text{SiO}_3$ при 1020 К.

В табл. 4 и на рис. 1–3 приведены термодинамические величины для стекол и расплавов системы $\text{CsBO}_2\text{–Cs}_2\text{SiO}_3$, рассчитанные по уравнениям (7).

Как следует из полученных значений термодинамических величин (табл. 3 и рис. 3–5), при 1020 К в псевдобинарной системе $\text{CsBO}_2\text{–Cs}_2\text{SiO}_3$ наблюдается существенное положительное отклонение величин активностей CsBO_2 и незначительное отрицательное отклонение величин активностей Cs_2SiO_3 от идеального поведения. Значения активностей CsBO_2 , полученные с помощью уравнений (1) и (2), в пределах погрешности измерений совпадают друг с другом, поэтому в табл. 3 даны лишь средние величины.

Зависимость активностей CsBO_2 от содержания метабората цезия в расплавах системы $\text{Cs}_2\text{O–B}_2\text{O}_3\text{–SiO}_2$, отвечающих положению секущей 75 мол. % $\text{CsBO}_2 \cdot 25$ мол. % $\text{Cs}_2\text{SiO}_3 - 60$ мол. % $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 40$ мол. % SiO_2 , представлена на рис. 6.

При уменьшении концентрации Cs_2SiO_3 и появлении SiO_2 в расплаве системы $\text{CsBO}_2\text{–Cs}_2\text{SiO}_3$ наблюдалось понижение значений активностей CsBO_2 . В частности, при изотермической выдержке расплава образца 10 при 1020 К значения активностей CsBO_2 в исследуемом расплаве постепенно понизились от 0.67 до 0.08. Уменьшение величины активности метабората цезия сопровождалось увеличением отношения интенсивностей ионных токов $\text{Cs}^+/\text{CsBO}_2^+$ в масс-спектре пара над расплавом, что свидетельствовало о термической диссоциации силиката цезия по уравнению (4), испарении атомарного цезия и повышении содержания диоксида кремния в расплаве. При дос-

тижении величины активности CsBO_2 , равной 0.08, в указанном расплаве системы $\text{CsBO}_2\text{--Cs}_2\text{SiO}_3$ соотношение интенсивностей ионных токов $\text{Cs}^+/\text{CsBO}_2^+$ становилось равным отношению величин этих ионных токов в масс-спектре пара над индивидуальным метаборатом цезия, а величина ЭП иона Cs^+ возрастала от 3.8 до 9.5 эВ.

Для расплавов системы $\text{CsBO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ при отсутствии образования силиката цезия в конденсированной фазе наблюдались значительные отрицательные отклонение величин активностей CsBO_2 от идеального поведения (рис. 6, табл. 3), что находится в соответствии с результатами работ [7, 16].

Заключение. Определены температуры плавления и построена линия ликвидуса в системе $\text{Cs}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\text{--Cs}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$. Показано, что основными компонентами газовой фазы в стеклах и расплавах системы $\text{Cs}_2\text{O--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ при 1020 К являлись метабораты и дибораты цезия. При повышении температуры до 1350 К в газовой фазе был идентифицирован оксид бора. Найденные значения термодинамических величин для стекол и расплавов системы $\text{Cs}_2\text{O--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ при 1020 К свидетельствовали об изменении знака отклонений от идеальности в системе, когда в качестве компонентов конденсированной фазы рассматривались метабораты и силикаты цезия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в соответствии с проектом № 04-03-32886а.

Список литературы

1. Polyakova I. G. Alkali borosilicate systems: phase diagrams and properties of glasses // Phys. Chem. Glasses. 2000. V. 41. N 5. P. 247–257.
2. Hübner R., Belger A., Meyer D. C., Paufler P., Polyakova I. G. Crystallisation of caesium borosilicate glasses with approximate boroleucite composition // Z. Kristallogr. 2002. V. 217. P. 223–232.

3. *Акимов В. В.* Свойства рубидиевых, цезиевых и литиевоцезиевых боросиликатных стекол // Физ. и хим. стекла. 1989. Т. 15. № 5. С. 753–757.
4. *Feller S. A., Kottke J., Welter J. et al.* Physical properties of alkali borosilicate glasses // Borate glasses, crystals and melts. Proc. II Intern. Conf. «Borate Glasses». 1997. P. 246–253.
5. *Галахов Ф. Я., Аверьянов В. И., Вавилонова В. Т., Арешев М. Н.* Области метастабильной ликвации в системах K_2O (Rb_2O , Cs_2O)- B_2O_3 - SiO_2 // Физ. хим. стекла. 1981. Т. 7. № 1. С. 38–41.
6. *Kozhina E. L., Shultz M. M.* Thermodynamic properties of cesium borate and cesium borosilicate melts // Proc. XVIII Intern. Cong. on Glass on CD. San Francisco, California, USA. 1998. P. AB89.
7. *Asano M., Kou T., Yasue Y.* Mass spectrometric study of vaporization of cesium-containing borosilicate glasses // Non-Crystalline Solids. 1987. V. 92. N 2, 3. P. 245–260.
8. *Торопов Н. А., Барзаковский В. П., Лапин В. В., Курцева Н. Н.* Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Двойные системы. Л.: Наука, 1969. Вып. 1. С. 166–167.
9. *Румянцев П. Ф.* Применение высокотемпературного микроскопа для исследования силикатов // Силикаты и окислы в химии высоких температур / Под ред. П.П. Будникова. М., 1963. С. 41–50.
10. *Столярова В. Л., Лопатин С. И., Сычева Г. А., Плотников Е. Н.* Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств расплавов системы Cs_2O - B_2O_3 // Физ. и хим. стекла. 2005. Т. 31. № 6. С. 000–000.
11. *Paule R. C., Mandel J.* Analysis interlaboratory measurements on the vapour pressure of cadmium and silver // Pure Appl. Chem. 1972. V. 31. N 3. P. 397–431.

12. *Энергии разрыва химических связей*. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Справочник под ред. В.Н. Кондратьева. М.: Наука, 1974. 351 с.
13. *Asano M., Yasue Y., Kubo K.* Mass spectrometric study of ions formed from cesium metaborate vapor under electron impact // *J. Nucl. Sci. Technol.* 1984. V. 21. N 8. P. 614–624.
14. *Макаров А. В., Никитин О. Т.* К вопросу о расшифровке масс-спектров паров метаборатов щелочных металлов // *Теплофизика высоких температур*. 1971. Т. 9. № 5. С. 1073–11075.
15. *Горохов Л. Н., Гусаров А. В., Макаров А. В., Никитин О. Т.* Масс-спектрометрическое исследование испарения метаборатов щелочных металлов // *Теплофизика высоких температур*. 1971. Т. 9. № 6. С. 1173–1176.
16. *Asano M., Harada T., Mizutani Y.* Mass spectrometric properties in the $\text{RbBO}_2\text{-SiO}_2$ system // *J. Mass Spectrom. Soc. Japan.* 1996. V. 44. N 1. P. 21–27.

Таблица 1

Составы исходных смесей для образцов системы $\text{Cs}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\text{--Cs}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$

Номера составов	Содержание оксидов, мол. %		
	SiO_2	Cs_2O	B_2O_3
1	5	50	45
2	10	50	40
3	15	50	35
4	20	50	30
5	25	50	25
6	30	50	20
7	35	50	15
8	40	50	10
9	45	50	5
10	-	50	50
11	50	50	-

Т а б л и ц а 2

**Результаты рентгенофазового анализа образцов системы
Cs₂O·B₂O₃–Cs₂O·SiO₂ и значения их температур плавления ($T_{пл}$)**

Номера состава	Основные фазы при температурах синтеза			$T_{пл.}, K^*$
	873 К	973 К	1073 К	
1	Cs ₂ O·B ₂ O ₃ Cs ₂ O·2B ₂ O ₃	Cs ₂ O·B ₂ O ₃ Cs ₂ O·2B ₂ O ₃	Cs ₂ O·B ₂ O ₃ кристаллизация из расплава	1023
2	Cs ₂ O·B ₂ O ₃ Cs ₂ O·2B ₂ O ₃	Cs ₂ O·B ₂ O ₃ , плотный спек	Cs ₂ O·B ₂ O ₃ , кристал- лизация из расплава	1033
3	Cs ₂ O·B ₂ O ₃ ,	Cs ₂ O·B ₂ O ₃ , плотный спек	Cs ₂ O·B ₂ O ₃ , кристаллизация из расплава	1051
4	Cs ₂ O·B ₂ O ₃ , следы SiO ₂	Начало плавления, Cs ₂ O·B ₂ O ₃ ,	Стекло, склонное к кристаллизации	1028
5	Cs ₂ O·2SiO ₂ , Cs ₂ O·B ₂ O ₃	Cs ₂ O·2SiO ₂ , Cs ₂ O·B ₂ O ₃	Стекло	1048
6	Cs ₂ O·2SiO ₂ , Cs ₂ O·B ₂ O ₃	То же, что при 873 К	Стекло	1088
7	Cs ₂ O·2SiO ₂ , Cs ₂ O·B ₂ O ₃			1118
8	Cs ₂ O·2SiO ₂ , Cs ₂ O·B ₂ O ₃			1130
9	Cs ₂ O·2SiO ₂ , Cs ₂ O·B ₂ O ₃	Cs ₂ O·2SiO ₂ , Cs ₂ O·B ₂ O ₃	Cs ₂ O·2SiO ₂ , Cs ₂ O·B ₂ O ₃	1141
10	Cs ₂ O·B ₂ O ₃	Cs ₂ O·B ₂ O ₃	Cs ₂ O·B ₂ O ₃	1008
11	Cs ₂ O·2SiO ₂ , Cs ₂ O	Cs ₂ O·2SiO ₂ , Cs ₂ O	Плотный спек Состав требует уточнения	1153

* Погрешность определения приведенных значений $T_{пл.}$ не превышала 3–5 К.

Таблица 3

Результаты исследования методом высокотемпературной масс-спектрометрии образцов системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и значения активностей CsBO_2 в расплавах исследуемой системы при температуре 1020 К

Но- мер об- раз- ца	Состав образца, мол. %			Предполагаемый фазовый состав, мол. %				$a(\text{CsBO}_2)$
	Cs_2O	B_2O_3	SiO_2	CsBO_2	B_2O_3	SiO_2	Cs_2SiO_3	
1	6	56	38	12	50	38	-	$8 \cdot 10^{-3}$
2	10	54	36	20	44	36	-	0.01
3	20	48	32	40	28	32	-	0.06
4	33.3	40	26.7	66.7	6.6	26.7	-	0.29
5	40	36	24	75	-	20.8	4.2	0.78
6	50	30	20	75	-	-	25	0.84
7	50	50	-	100	-	-	-	1.0
8	50	40	10	88.9	-	-	11.1	0.88
9	50	20	30	57.1	-	-	42.9	0.81
10	50	10	10	33.3	-	-	66.7	0.67
11	50	-	50	-	-	-	100	0

Таблица 4

Экспериментальные значения активностей CsBO_2 и рассчитанные величины активностей Cs_2SiO_3 и термодинамические величины для стекол и расплавов псевдобинарной системы $\text{CsBO}_2\text{--Cs}_2\text{SiO}_3$ при 1020 К

Термодинамические величины	Содержание, мол. %						
	CsBO_2	100	88.9	75.0	57.1	33.3	0
	Cs_2SiO_3	0	11.1	25.0	42.9	66.7	100
a_i	CsBO_2	1	0.88	0.84	0.81	0.67	0
	Cs_2SiO_3	0	0.02	0.10	0.39	0.63	1
$-\Delta\mu$, кДж/моль	CsBO_2	0	1.08	1.49	1.79	3.40	-
	Cs_2SiO_3	-	33.17	19.53	10.50	3.92	0
$-\Delta\mu^E$, кДж/моль	CsBO_2	0	0.10	-0.96	-2.98	-6.00	-
	Cs_2SiO_3	-	14.46	7.77	3.34	0.52	0
$-\Delta G$, кДж/моль	$\text{CsBO}_2\text{--}$	0	4.61	5.99	5.53	3.75	0
ΔG^E , кДж/моль	Cs_2SiO_3	0	-1.68	-1.22	0.26	1.63	0

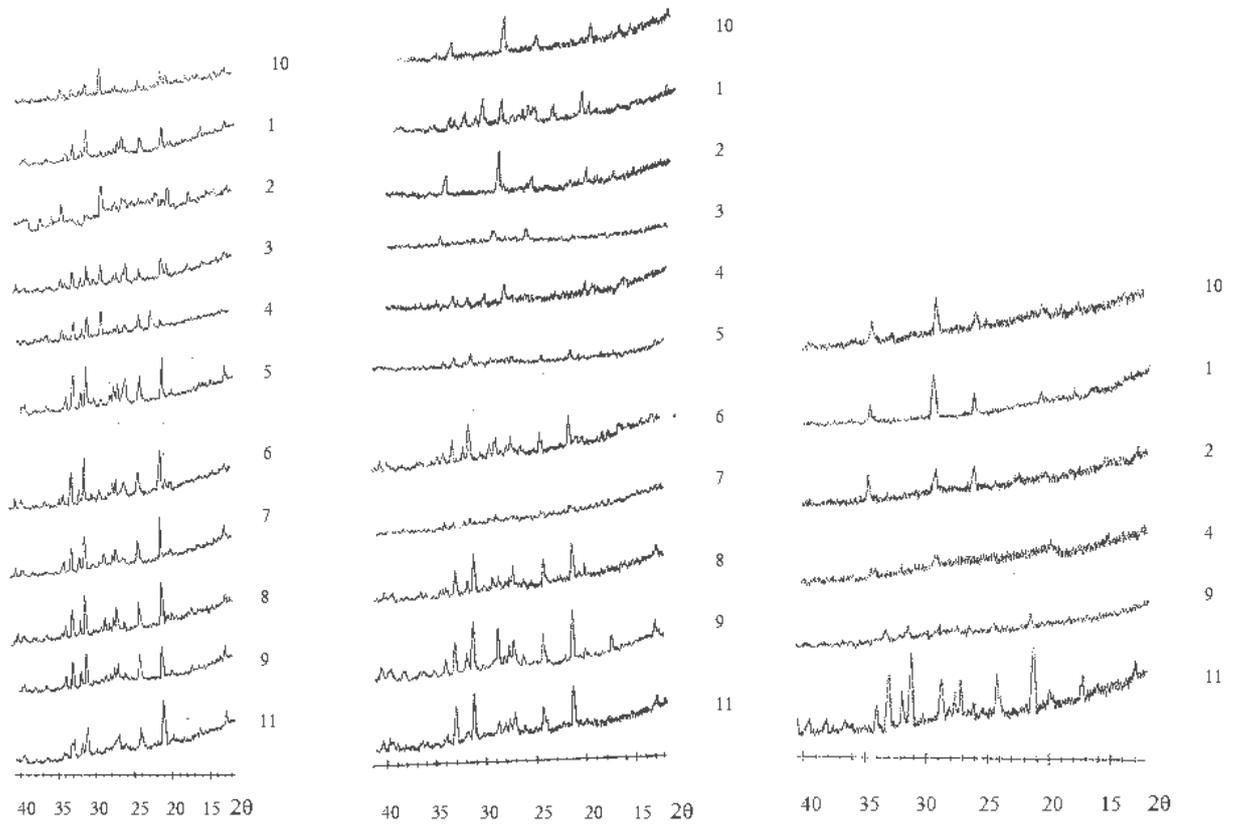


Рис. 1. Результаты РФА образцов 1–11 (табл. 1) системы $\text{Cs}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\text{--Cs}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ в зависимости от T , К: 873 (а), 973 (б), 1073 (в).

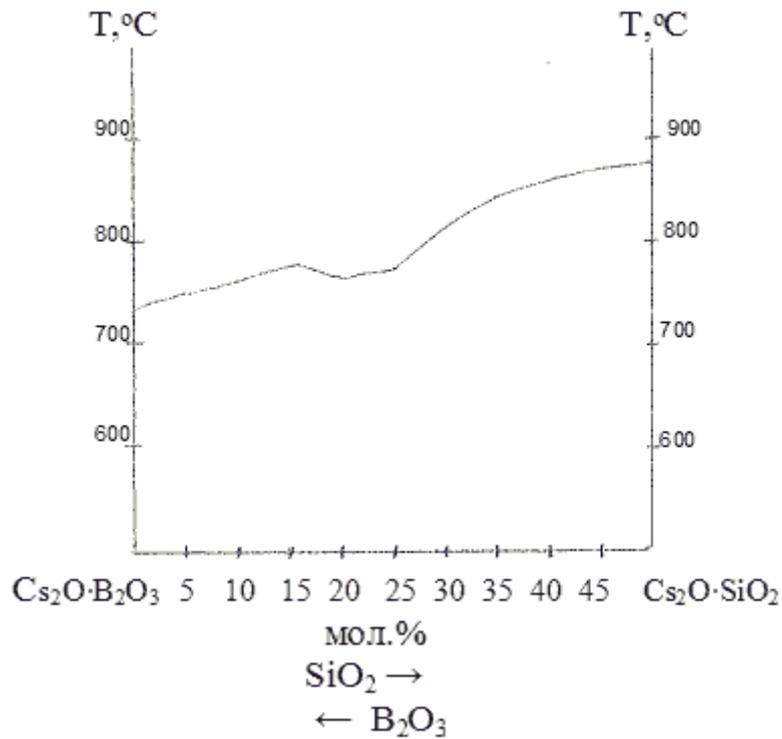


Рис. 2. Кривая ликвидуса в системе $\text{Cs}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\text{--Cs}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$.

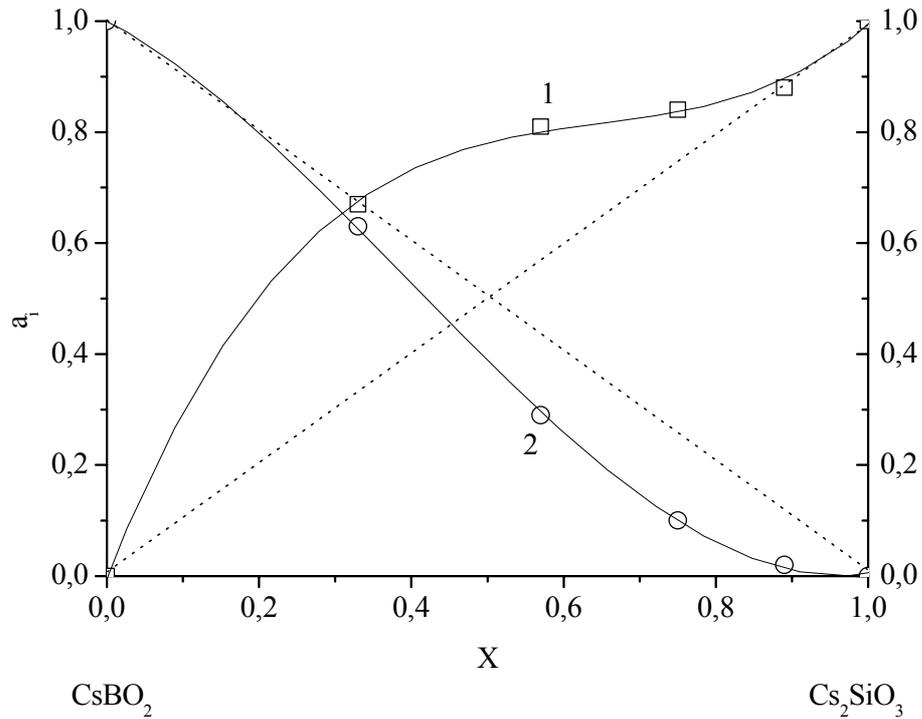


Рис. 3. Активности CsBO_2 (1) и Cs_2SiO_3 (2) в системе $\text{CsBO}_2\text{-Cs}_2\text{SiO}_3$ при температуре 1020 К, полученные в настоящей работе методом высокотемпературной масс-спектрометрии.

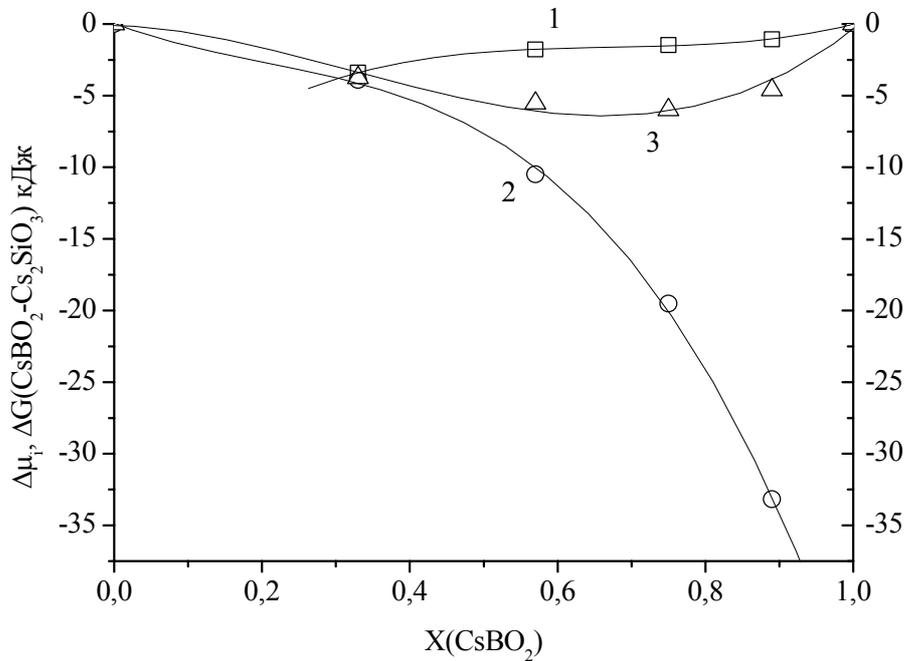


Рис. 4. Химические потенциалы $\Delta\mu(\text{CsBO}_2)$ – (1), $\Delta\mu(\text{Cs}_2\text{SiO}_3)$ – (2) и интегральная энергия Гиббса (3) в системе $\text{CsBO}_2\text{-Cs}_2\text{SiO}_3$ при температуре 1020 К, полученные в настоящей работе методом высокотемпературной масс-спектрометрии.

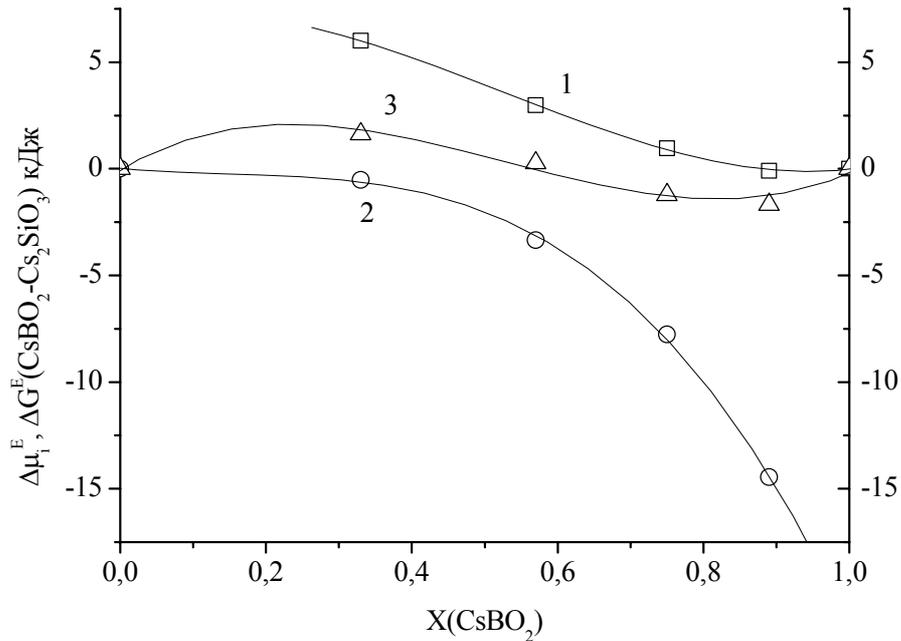


Рис. 5. Избыточные химические потенциалы $\Delta\mu^E(\text{CsBO}_2)$ – (1), $\Delta\mu^E(\text{Cs}_2\text{SiO}_3)$ – (2) и избыточная энергия Гиббса (3) в системе CsBO_2 - Cs_2SiO_3 при температуре 1020 К, полученные в настоящей работе методом высокотемпературной масс-спектрометрии.

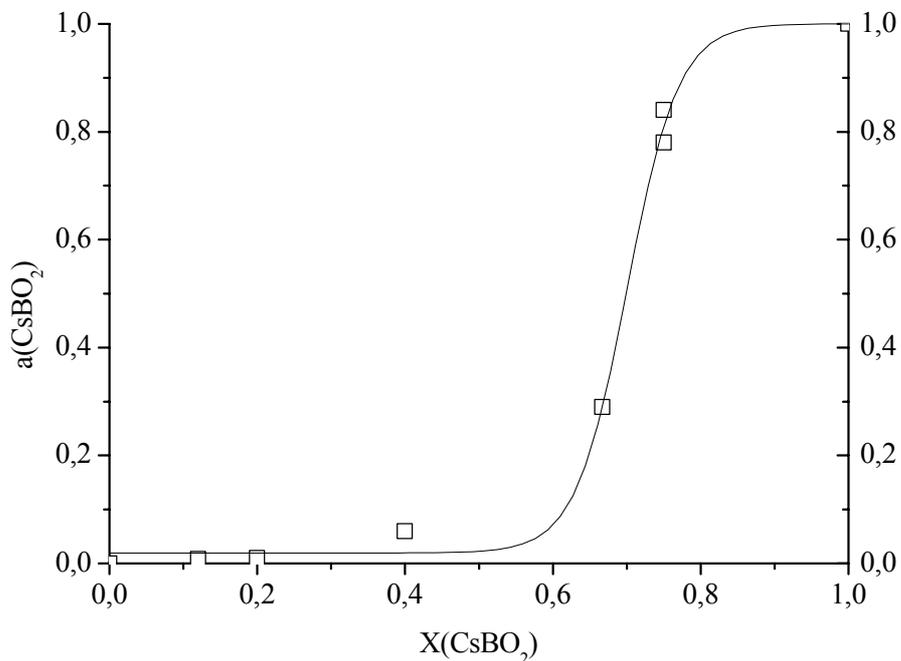


Рис. 6. Активности CsBO_2 в области концентраций расплавов системы Cs_2O - B_2O_3 - SiO_2 , отвечающей составу текущей с содержанием 75 мол. % CsBO_2 – 25 мол. % Cs_2SiO_3 на 60 мол. % B_2O_3 - 40 мол. % SiO_2 при температуре 1020 К, полученные в настоящей работе методом высокотемпературной масс-спектрометрии.