

УДК 544.236.4

ЭФФЕКТИВНАЯ ВЯЗКОСТЬ И ТЕМПЕРАТУРА СТЕКЛОВАНИЯ РАСПЛАВОВ $\text{Cs}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$

© 2023 г. А. А. Хохряков^а, М. А. Самойлова^{а, *}, В. В. Рябов^а, Л. Б. Ведмидь^а^аИнститут металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: mari.makarenko.1993@mail.ru

Поступила в редакцию 05.07.2023 г.

После доработки 24.07.2023 г.

Принята к публикации 03.08.2023 г.

Эффективная вязкость (вязкоупругость) цезиевоборатных расплавов измерена в интервале температур 900–1600 К и концентраций $0 \leq x \leq 16$ мол. % Cs_2O вибрационной вискозиметрией. Показано, что вибрация приводит к неньютоновскому характеру движения расплавов. Это означает, что с энергией активации вязкого течения связаны не только конфигурационная энергия активации, энергия переключения мостиковых кислородных связей, но и энергия упругости структурных единиц расплава. Используя параметры в условиях ньютоновского и неньютоновского течения расплавов, были вычислены сдвиговая вязкость η' , модуль упругости G' и запасенная вязкость η'' . Было показано, что цезийборатные расплавы в условиях высоких скоростей сдвига можно рассматривать как жидкости, обладающие вязкостными и упругими свойствами. Методом ДСК измерена температура стеклования (T_g , К), построена и объяснена ее зависимость от содержания оксида цезия.

Ключевые слова: цезийборатный расплав, эффективная вязкость, неньютоновское течение, числа Рейнольдса, температура стеклования

DOI: 10.31857/S0235010623060026, **EDN:** AMCTGI

ВВЕДЕНИЕ

Боратные системы составляют основу многих шлаков, стекол и эмалей. Изучение вязкости боратов при повышенных температурах представляет большой интерес. Известно, что вязкость оказывает влияние на кинетику химических реакций, на процессы тепло- и массопереноса, на кристаллизационные процессы в расплаве. В сталеплавильном производстве боратные добавки используются для стабилизации шлаков и флюсов, в стекольной промышленности — для улучшения прочностных и оптических свойств специальных стекол и ситаллов. Вязкость, как свойство, описывающее сопротивление расплава вязкому сдвиговому течению, является одним из важнейших свойств полимерных неорганических расплавленных систем, таких как цезийборатные расплавы. Известны данные по вязкости цезийборатных расплавов для концентрационной области 0–12 мол. % Cs_2O и $T = 1173$ К. Целью данной работы стало определение вязкости в диапазоне составов 0–16 мол. % и температур 900–1600 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Боратные смеси готовили из предварительно переплавленного оксида бора V_2O_5 и карбоната цезия Cs_2CO_3 марки “х. ч.” Затем стеклообразный V_2O_5 расплавляли в платиновом тигле до 1273 К, и в расплав добавляли Cs_2CO_3 . Расплав выдерживали при 1473 К в течение 40–50 мин, охлаждали и проводили измерения вязкости.

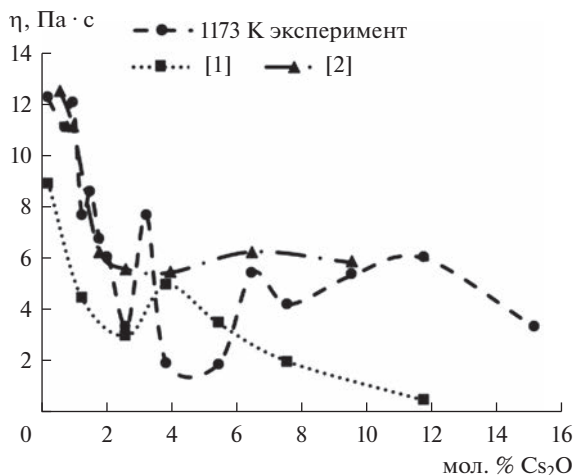


Рис. 1. Вязкость цезиевоборатных расплавов в зависимости от состава при $T = 1173$ К.

Эффективную вязкость измеряли вибрационным методом [3] на вискозиметре, работающем в режиме вынужденных колебаний с частотой 32 Гц [4], погрешность измерений по данным работы [4] составила $\pm 5\%$. Температуру стеклования расплавов измеряли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC 214 Polyma (Netzsch, Германия). Перед измерением ячейку для образцов предварительно продували газообразным азотом со скоростью потока 100 мл/мин. Скорость потока составляла 40 мл/мин. Измерения проводились в соответствии со следующей температурной программой: нагрев от комнатной температуры до 773 К со скоростью 10 К/мин, охлаждение с применением жидкого азота. Эксперимент проводился в алюминиевых тиглях с крышкой, имеющей отверстие для газообмена между твердой и газовой фазами. Масса образца составляла около 15 мг при скорости нагревания 10 К/мин. Для оценки температуры стеклования образцов использовалось программное обеспечение Proteus 8.0.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены величины вязкости, измеренные разными методами. Из рис. 1 видно, что результаты измерений зависят от метода измерений. Экспериментальные данные, полученные вибрационным методом, имеют более сложный характер по сравнению с литературными данными, полученными методом вращающихся цилиндров (рис. 1).

Для того, чтобы оценить поле вязкого течения расплавов были рассчитаны числа Рейнольдса (Re) по формуле (1):

$$Re = \frac{LV}{\eta/\rho}, \quad (1)$$

где L — длина шпинделя, погруженного в расплав, м; V — средняя скорость движения шпинделя, м/с; η — динамическая вязкость расплава, Па·с; ρ — плотность расплава, кг/м³.

Величина чисел Рейнольдса (Re) показывает отношение сил инерции к силе вязкого течения, характеризует поле течения расплава. Зависимость эффективной вязкости от чисел Рейнольдса показана на рис. 2. Из рисунка видно, что числа Re имеют низкие

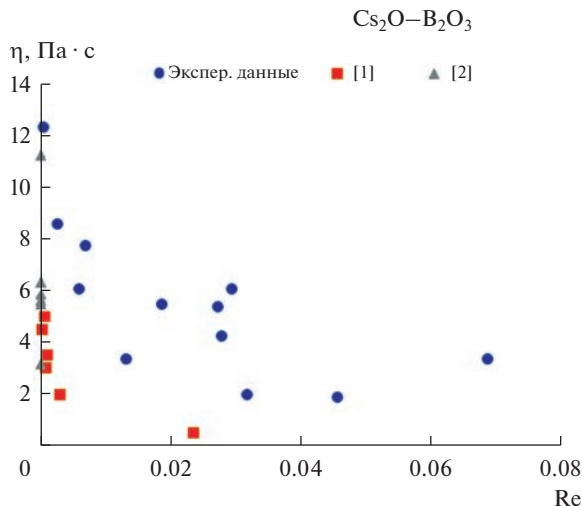


Рис 2. Зависимость эффективной вязкости от чисел Рейнольдса.

значения для всех методов регистрации вязкости. Отсюда следует, что в расплаве не возникают неустойчивости, которые могли бы привести к отклонениям вязкости от ньютоновского течения или неньютоновского течения (турбулентность). Резкому изменению вязкости в случае вибрационного метода отвечает другое свойство расплава. Это свойство — упругость, которое проявляется, когда вязкость начинает зависеть от скорости сдвига или деформации. В этом случае энергия осцилляции расходуется не только на сдвиговую вязкость η' , но и накапливается в виде компоненты — накопительной вязкости η'' в расплаве. [5] Зная η'' , можно оценить модуль упругости G' по уравнению (2):

$$G' = \eta'' \cdot \omega, \quad (2)$$

где ω — частота колебаний.

Таким образом, напряжение сдвига можно разделить на упругую и вязкую составляющие (3):

$$\tau = G' \gamma + \eta' \dot{\gamma}, \quad (3)$$

где η' — сдвиговая вязкость, G' — модуль упругости, γ — деформация растяжения, $\dot{\gamma}$ — скорость сдвига. Значения η' , η'' , G' представлены в табл. 1.

Изменение чисел Re с увеличением содержания Cs_2O имеет сложный характер. Это вызвано соответствующим уменьшением эффективной вязкости расплава. В целом наблюдается последовательное увеличение числа Re , которое обусловлено увеличением доли полярных борокислородных структур, как с мостиковым, так и с немостиковым кислородом, где катион цезия выполняет роль компенсатора заряда.

При низких концентрациях 0–7 мол. % Cs_2O сдвиговая вязкость η' превышает накопительную вязкость η'' , связанную с упругостью среды. Свыше 11.7 мол. % Cs_2O происходит рост полярных групп в виде надструктурных единиц расплава [6–8], что повышает зарядовую плотность сетки расплава, приводя к увеличению η'' .

На рис. 3 представлена зависимость вязкости от состава и температуры расплава, которая имеет немонотонный характер. В случае сдвиговой вязкости η' минимум наблюдается при концентрации Cs_2O несколько превышающей 2 мол. % Cs_2O (рис. 1).

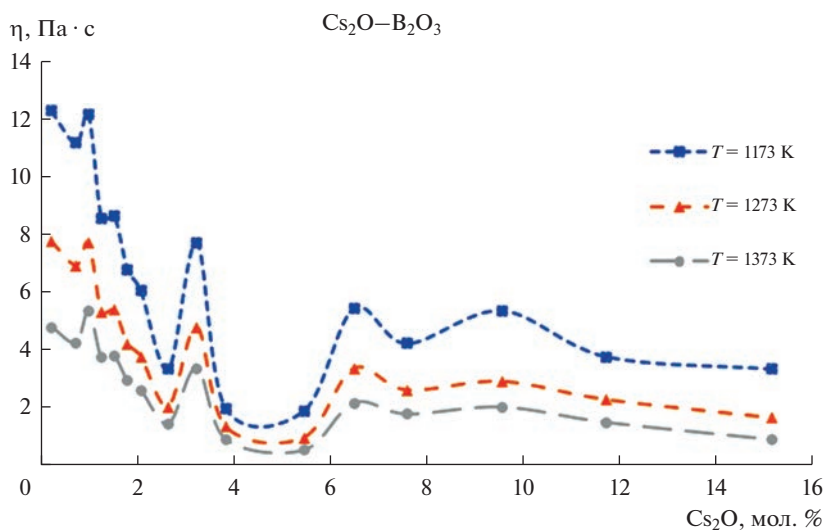


Рис. 3. Зависимость вязкости расплавов $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ от состава и температуры.

Этот минимум вызван изменением пространственной размерности сетки расплава, т.е. когда двумерные структурные единицы расплава начинают переходить в трехмерные. Необходимо отметить, что вязкое течение представляет собой кооперативное движение частиц, за которое отвечает ближний порядок. В этом процессе происходят конфигурационные изменения атомов кислорода и переключение мостиковых кисло-

Таблица 1. Вязкоупругие характеристики расплавов $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$

Состав, мол. % Cs_2O	T_g , К	η' , Па·с ($\omega = 32$ Гц)	G' , Па	η'' , Па·с
0.3	567	9	288	3.3
0.8	563.3			
1	556.5			
1.3	565.6	4.5	144	3.26
1.5	563.2			
1.8	563.7			
2.1	572.8			
2.7	571.7	3	96	0.35
3.3	563.5			
3.9	571.9	5	160	2.73
5.5	581.3			
6.5	571	3.5	112	1.96
7.6	607.3	2	64	2.24
9.6	617			
11.7	571	0.5	16	5.56
15.2	623.9			

родов от четырехкоординированного бора В(IV) на трехкоординированный В(III). В этом случае В(III) выступает как “дефект” структуры. Энергетически все эти процессы близки по величинам во всех известных надструктурных единицах расплава (триборатные, пентаборатные, диборатные и т.д.). Именно поэтому концентрационная зависимость η' носит плавно меняющийся характер (рис. 1).

При неньютоновском течении расплава упругость борокислородной сетки тоже зависит от надструктурных единиц расплава (средний порядок), чьи упругие свойства изменяются более резко. Это приводит к появлению экстремальных величин на зависимости эффективной вязкости от состава (рис. 3). В некотором смысле концентрационная зависимость эффективной вязкости отражает средний порядок структуры расплава, который не проявляется в случае сдвиговой вязкости. Оценка модуля упругости G' в зависимости от концентрации оксида цезия представлена в табл. 1. Видны резкие изменения модуля упругости в ключевых интервалах изменения вязкоупругости. Известно, что с увеличением температуры доля VO_4 групп в расплаве снижается. Кроме того, с увеличением концентрации оксида цезия свыше 9 мол. % Cs_2O появляется немостиновый кислород по реакции $\text{VO}_4 \leftrightarrow \text{VO}_2\text{O}^-$. В целом, появление ионных связей снижает связность борокислородной сетки расплава, что приводит к понижению эффективной вязкости. На рис. 4 приведены зависимости логарифмов вязкости от обратной температуры. Из рисунка видно, что логарифм вязкости имеет излом в области высоких температур. Ранее неоднократно отмечалось [6–8], что излом в области свыше 1300 К связан с разрушением кольцевых структур и образованием неколецевых группировок. Температурные зависимости эффективной вязкости удобно привести в виде уравнения (4):

$$\lg \eta = A + B/T, \text{ Па} \cdot \text{с} \quad (4)$$

A, B – коэффициенты, которого представлены в табл. 2.

Температура стеклования T_g является важным технологическим параметром. Она зависит от прочности связей борокислородной сетки расплава.

На рис. 5 приведена зависимость T_g от состава расплава. Возможная причина отличия литературных данных от наших – методические особенности эксперимента: скорость нагрева, газовая атмосфера при нагреве и технические характеристики используемого прибора. Это привело к отклонениям значения T_g (рис. 5). Стоит отметить, что экспериментальные значения находятся ниже литературных, известно, что присутствие воды в щелочноборатных образцах снижает температуру стеклования [12]. Тем не менее, общие закономерности сохраняются. Так, при низких концентрациях оксида цезия температура стеклования растет приблизительно до 9 мол. % Cs_2O . Это область образования различного типа кольцевых группировок, содержащих полиэдры VO_4 .

Также свыше 30%, согласно реакции изомеризации (5), снижение вязкости связано с преобразованием части боратных тетраэдров в пироборатные единицы:



Источником V-образных анионов BO_2^- являются борокислородные тетраэдры. Это следует из данных по ИК- и КР-спектроскопии [13–15]. Дальнейшее увеличение содержания оксида цезия в боратном расплаве приводит к снижению T_g . Это снижение вызвано образованием в расплаве метаборатных единиц VO_2O^- , входящих в кольцевые группы разного типа. Образование ионных связей облегчает перегруппировку частиц в расплавах и снижает температуру стеклования.

Необходимо отметить особенность стеклования расплава $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ при 2.1 и 3.9 мол. % Cs_2O . В табл. 3 приведены два стекольных перехода (T_g).

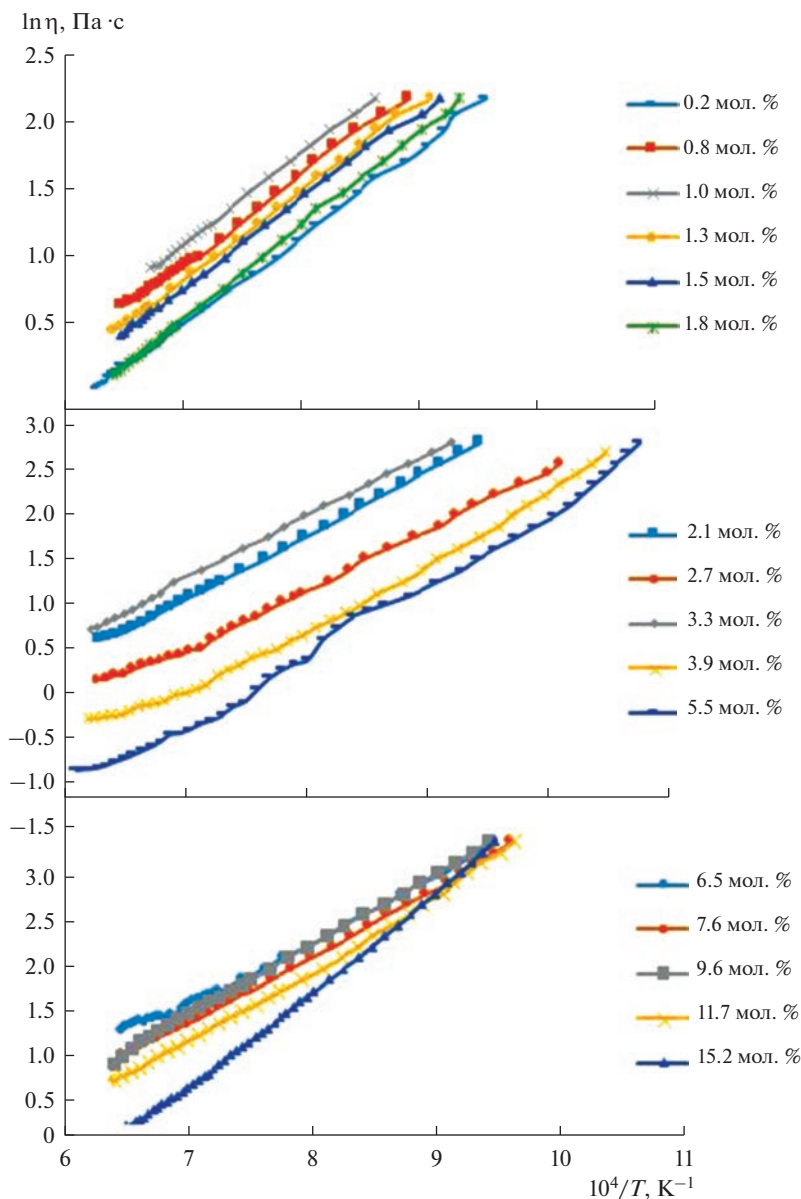


Рис. 4. Зависимость логарифмов эффективной вязкости $\ln \eta$ (Па · с) цезиевообратных расплавов от обратной температуры ($10^4/T$, K⁻¹).

Наличие двух T_g связано с образованием субликвидусной области несмешиваемости [16]. Было показано, что тенденция к образованию “второй фазы” усиливается по мере увеличения размера катиона от Li⁺ к Cs⁺ в диапазоне температур 573–823 К. Длительная выдержка не может предотвратить образования “второй фазы”, а значит и расслаивания. В интервале 2.1–3.9 мол. % прослеживается тенденция к образованию

Таблица 2. Логарифмы эффективной вязкости расплавов $x\text{Cs}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ от температуры

Содержание Cs_2O , мол. %	$\lg \eta = A + B/T$, Па · с					ΔT , К
	A	B	$\pm \Delta_A$	$\pm \Delta_B$	$\pm \lg \eta$	
0.3	−3.693	6507	0.019	26	0.015	1050–1614
0.8	−1.472	2908	0.041	56	0.017	1127–1506
	−0.82	1928	0.364	559	0.007	1506–1556
1	−3.286	6768	0.029	39	0.009	1163–1473
	−0.031	1930	0.46	694	0.004	1473–1498
1.3	−1.154	6631	0.032	42.5	0.016	1103–1572
1.6	−3.468	6575	0.029	39	0.016	1093–1556
1.8	−3.967	6949	0.014	19	0.009	1075–1572
2.1	−4.347	7253	0.014	18	0.008	1059–1531
	−2.162	3906	0.015	23	0.0002	1531–1581
2.7	−4.656	6852	0.034	40	0.017	988–1397
	−2.984	4481	0.093	139	0.01	1397–1581
3.3	−4.056	7149	0.032	42	0.017	1085–1597
3.9	−5.689	7669	0.069	79	0.042	954–1389
	−3.012	3813	0.122	184	0.018	1389–1605
5.5	−6.503	8242	0.175	199	0.147	929–1464
	−3.909	4450	0.214	333	0.002	1464–1630
6.5	−4.402	7111	0.039	49	0.019	1035–1414
	−2.117	3863	0.236	350	0.015	1414–1523
7.6	−4.834	7450	0.298	368	0.181	1021–1489
						1489–1523
9.6	−4.947	7743	0.029	37	0.019	1039–1539
11.7	−5.334	7889	0.056	70	0.041	1018–1547
15.2	−7.688	10467	0.034	43	0.023	1035–1464
	−3.117	3662	0.224	339	0.012	1464–1564

Таблица 3. Стекольные переходы в системе $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$

Состав, мол. % Cs_2O	Переход стеклования (T_{g1}/T_{g2} , К)
2.1	572.8/632.3
3.9	571.9/612.6

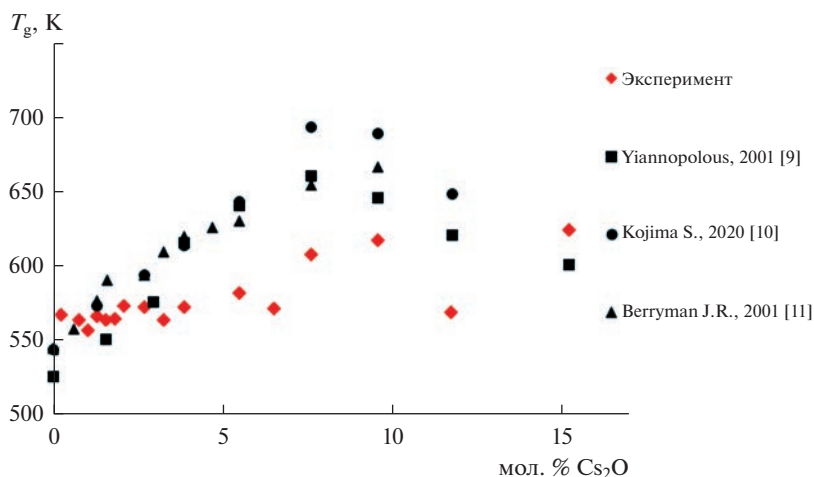


Рис. 5. Зависимость температуры стеклования расплавов $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ от состава [9–11].

второй фазы, как следствие образования упорядоченной и неупорядоченной частей сетки расплава [17].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе измерена эффективная вязкость цезийборатных расплавов $x\text{Cs}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$, где $0 \leq x \leq 16$ мол. % Cs_2O . Показано, что при высоких скоростях сдвига, реализуемых в вибрационном методе измерения вязкости, цезийборатные расплавы демонстрируют вязкоупругие свойства, характерные для неньютоновских жидкостей. Для всех составов расплава вычислены модуль упругости G' , Па, и компонента, связанная с упругостью расплава η'' , Па · с.

Методом ДСК измерена температура стеклования, построена и объяснена ее зависимость от содержания оксида цезия. Показано наличие “второй фазы” (“субмикрон неоднородной” структуры).

Работа выполнена в рамках госзадания ИМЕТ УрО РАН на оборудовании ЦКП Урал-М.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li P.Ch., Ghose A.C., Su G.J. Density of molten boron oxide, rubidium, and cesium borates // *Phys. Chem. Glasses*. 1960. **1**. № 6. P. 198–204.
2. Visser T.J.M., Stevels J.M. // *J. Non-Cryst. Solids*. 1972. **7**. № 4. P. 376–394. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(72\)90272-4](https://doi.org/10.1016/0022-3093(72)90272-4)
3. Соловьев А.Н., Каплун А.Б. Вибрационный метод измерения вязкости жидкостей. Новосибирск: Наука, 1970.
4. Штангельмейер С.В. // *Заводская лаборатория*. 1968. № 6. С. 764.
5. Кирсанов Е.А. Неньютоновские жидкости. Техносфера. М. 2016.
6. Melchakov S.Yu., Khokhryakov A.A., Samoilova M.A., Ryabov V.V., Yagodin D.A. // *Glass Physics and Chemistry*. 2022. **48**. P. 174–179. <https://doi.org/10.1134/S1087659622030063>
7. Khokhryakov A.A., Melchakov S.Yu., Samoilova M.A., Ryabov V.V. // *Inorganic materials*. 2022. **58**. P. 538–543. <https://doi.org/10.1134/S0020168522050053>

8. Khokhryakov A.A., Samoilova M.A., Ryabov V.V., Vedmid' L.B., Melchakov S.Yu. // *Phys. Chem. Glasses* 2023. **49**, № 3. P. 239–244.
<https://doi.org/10.1134/S1087659623600102>
9. Yiannopolous Y.D., Chryssikos G.D., Kamitsos E.I. Structure and properties of alkaline earth borate glasses // *Phys. Chem. Glasses*. 2001. **42**. P. 164–172.
10. Kojima S. // *Solids*. 2020. № 1. P. 16–30.
<https://doi.org/10.3390/solids1010003>
11. Berryman J.R., Feller S.A., Affatigatto M., Kodama M., Meyer B.M., Martin S.W., Borsa F., Kroeker S. // *J. Non-Cryst. Solids*. 2001. **293–295**. P. 483–489.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00754-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00754-2)
12. Franz H. Effect of water content on density, refractive index and transformation temperature of alkali borate glasses. PPG Industries, Inc., Glass Research Center.
13. Осипов А.А., Осипова Л.М., Быков В.Н. Спектроскопия и структура щелочноборатных стекол и расплавов. Екатеринбург–Миасс. УрО РАН, 2009.
14. Chryssikos G.D., Kamitsos E.I., Karakassides M.A. Structure of borate glasses: 2. Alkali induced network modifications in terms of structure and properties // *Phys. Chem. Glasses*. 1990. **31**, № 3. P. 109–116.
15. Осипов А.А., Осипова Л.М. Структура стекол и расплавов системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ по данным спектроскопии комбинационного рассеяния света // *Физика и химия стекла*. 2014. **40**, № 4. С. 521–534.
16. Shaw R.R., Uhlmann D.R. Subliquidus immiscibility in binary alkali borates // *J. Am. Ceram. Soc.* 1968. **51**. P. 377–382.
17. Osipov A.A., Osipova L.M. // *Advances in Condensed Matter Physics*. 2018. P. 1–8.
<https://doi.org/10.1155/2018/6746023>

EFFECTIVE VISCOSITY AND GLASS TRANSITION TEMPERATURE OF $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ MELTS

A. A. Khokhryakov¹, M. A. Samoilova¹*, V. V. Ryabov¹, L. B. Vedmid'¹

¹*Institute of Metallurgy UB RAS, Yekaterinburg, Russia*

Effective viscosity (viscoelasticity) of cesium and boron oxides melts was measured at temperatures 900–1600 K and concentrations $0 \leq x \leq 16$ mol % Cs_2O by vibration viscosimetry. It was shown that vibration leads to non-Newtonian flow of melts. This means that not only configuration activation energy, the switching energy of bridging oxygen bonds but also the elastic energy of structural units of melts associated with activation energy of viscous flow. Using parameters under conditions of Newtonian and non-Newtonian flow of melts, shear viscosity η' , elastic modulus G' and stored viscosity η'' were calculated. It was shown that cesium boron melts in conditions of high shear rates can be considered as liquids with viscous and elastic properties. Glass transition temperature (T_g , K) was measured by DSC, its dependence of content of cesium oxide was plotted and explained.

Keywords: cesium-boron melt, effective viscosity, non-Newtonian flow, Reynolds number, glass transition temperature

REFERENCES

1. Li P.Ch., Ghose A.C., Su G.J. Density of molten boron oxide, rubidium, and cesium borates // *Phys. Chem. Glasses*. 1960. **1**, № 6. P. 198–204.
2. Visser T.J.M., Stevels J.M. // *J. Non-Cryst. Solids*. 1972. **7**, № 4. P. 376–394.
[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(72\)90272-4](https://doi.org/10.1016/0022-3093(72)90272-4)
3. Solov'yev A.N., Kaplun A.B. Vibratsionnyy metod izmereniya vyazkosti zhidkostey [Vibration method for measuring the viscosity of liquids]. Novosibirsk: Nauka, 1970. [In Russian].
4. Shtangel'meyyer S.V. // *Zavodskaya laboratoriya*. 1968. № 6. P. 764. [In Russian].
5. Kirsanov Ye.A. Nen'yutonovskiye zhidkosti [Non-Newtonian fluids]. Tekhnosfera. Moskva. 2016. [In Russian].
6. Melchakov S.Yu., Khokhryakov A.A., Samoilova M.A., Ryabov V.V., Yagodin D.A. // *Glass Physics and Chemistry*. 2022. **48**. P. 174–179.
<https://doi.org/10.1134/S1087659622030063>

7. Khokhryakov A.A., Melchakov S.Yu., Samoilova M.A., Ryabov V.V. // *Inorganic materials*. 2022. **58**. P. 538–543.
<https://doi.org/10.1134/S0020168522050053>
8. Khokhryakov A.A., Samoilova M.A., Ryabov V.V., Vedmid' L.B., Melchakov S.Yu. // *Phys. Chem. Glasses* 2023. **49**. № 3. P. 239–244.
<https://doi.org/10.1134/S1087659623600102>
9. Yiannopolous Y.D., Chrysikos G.D., Kamitsos E.I. Structure and properties of alkaline earth borate glasses // *Phys. Chem. Glasses*. 2001. **42**. P. 164–172.
10. Kojima S. // *Solids*. 2020. № 1. P. 16–30.
<https://doi.org/10.3390/solids1010003>
11. Berryman J.R., Feller S.A., Affatigatto M., Kodama M., Meyer B.M., Martin S.W., Borsa F., Kroeker S. // *J. Non-Cryst. Solids*. 2001. **293–295**. P. 483–489.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00754-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00754-2)
12. Franz H. Effect of water content on density, refractive index and transformation temperature of alkali borate glasses. PPG Industries, Inc., Glass Research Center.
13. Osipov A.A., Osipova L.M., Bykov V.N. Spektroskopiya struktury i shchelochnoboratnykh stekol i rasplavov [Spectroscopy and structure of alkaline borate glasses and melts]. Yekaterinburg–Miass. UrO RAN, 2009. [In Russian].
14. Chrysikos G.D., Kamitsos E.I., Karakassides M.A. Structure of borate glasses: 2. Alkali induced network modifications in terms of structure and properties // *Phys. Chem. Glasses*. 1990. **31**. № 3. P. 109–116.
15. Osipov A.A., Osipova L.M. Struktura stekol i rasplavov sistemy $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ polucheny po dannym spektroskopii kombinatsionnogo rasseyaniya sveta [The structure of glasses and melts of the $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ system according to Raman spectroscopy data] // *Fizika i khimiya stekla*. 2014. **40**. № 4. P. 521–534. [In Russian].
16. Shaw R.R., Uhlmann D.R. Subliquidus immiscibility in binary alkali borates // *J. Am. Ceram. Soc.* 1968. **51**. P. 377–382.
17. Osipov A.A., Osipova L.M. // *Advances in Condensed Matter Physics*. 2018. P. 1–8.
<https://doi.org/10.1155/2018/6746023>