

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА БОРА

С.А. Истомин, С.Г. Бахвалов, Е.М. Петрова,
В.М. Денисов, Э.А. Пастухов, А.А. Шубин*

В работе представлены результаты исследования физико-химических свойств боратных расплавов системы $B_2O_3 - R_2O_3$ ($R=Sc, Y, La$). На основании изучения вязкости расплава выявлено, что в расплавленном B_2O_3 по мере повышения температуры обнаруживается как минимум две устойчивых структуры: средне- и высокотемпературная. Близость значений их энергий активации вязкого течения свидетельствует в пользу единого механизма вязкого течения.

Введение в B_2O_3 оксидов Sc_2O_3 , Y_2O_3 и La_2O_3 значительно увеличивает электропроводность расплава и вносит существенный вклад в изменение структуры боратной сетки.

Исследование плотности и поверхностного натяжения расплавов показало, что введение оксида лантана в небольших количествах в значительной степени модифицирует боратную сетку, делая ее более стабильной.

В соответствии с общепринятой в мире концепцией переработки высокоактивных отходов (ВАО) для обеспечения безопасного и надежного хранения, ВАО подлежат переработке путем включения радионуклидов в аморфную структуру стеклоподобных материалов [1]. Сегодня и в России и за рубежом создаются технологии, ставящие своей целью эффективно сочетать способ переплава радиоактивных металлических отходов и способность шлаков к растворению радионуклидов [2-4]. Принцип включения отходов в стекло базируется на растворении оксидов отходов в расплаве специально подобранного стекла. Однако до сих пор не решено, какие стекла использовать в технологии утилизации ВАО. Основные требования, выдвигаемые для стекол и используемые при остекловывании радиоактивных отходов, – химическая и термическая стойкость, а также способность стекла включать в свою структуру радионуклиды. Наибольшее распространение среди стеклюющихся расплавов в качестве матрицы для остекловывания ВАО получили боросиликатные системы [3, 5].

Вязкость стеклообразующего расплава — принципиально важное свойство, определяющее специфику стеклообразного состояния, поэтому она издавна привлекает внимание исследователей. Так как вязкость и электропроводность – структурно чувствительные свойства, то изучение их температурных зависимостей служит одним из распространенных методов для получения данных о структуре исследуемой системы путем выявления сингулярных точек и сингулярных составов на кривых состав – свойство. Данный метод получил широкое распространение при изучении металлургических шлаков и других многокомпонентных систем [6].

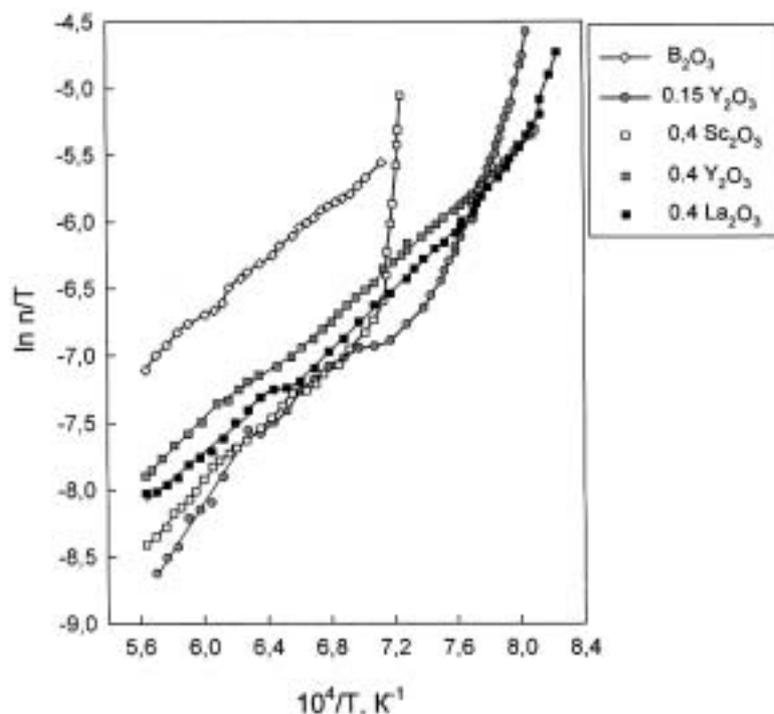


Рис. 1. Температурные зависимости вязкого течения системы $B_2O_3 - R_2O_3$ ($R = Sc, Y, La$)

температурном интервале 1200 - 1850 К. Измерения вязкости были выполнены на вибрационном вискозиметре конструкции С.В. Штангельмейера [7]. Максимальная погрешность измерения вязкости составила не более 5 %.

Методика

В работе представлены результаты исследования вязкости и электропроводности боратных расплавов системы $B_2O_3 - R_2O_3$ ($R = Sc, Y, La$) в

* © С.А. Истомин, Э.А. Пастухов, Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург; С.Г. Бахвалов, Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл», г. Красноярск; Е.М. Петрова, В.М. Денисов, А.А. Шубин, Красноярский государственный университет, 2003.

Электропроводность расплавов измеряли мостом переменного тока на частоте 5 кГц. Подробно методики измерения удельной электропроводности расплавов представлены в работах [8, 9]. Относительная максимальная ошибка измерений электропроводности составляла 2%.

Подробная характеристика методов измерения поверхностного натяжения и плотности дана, например, в работах [10-12]. Для измерения поверхностного натяжения был применен метод лежащей капли. Максимальная ошибка измерения поверхностного натяжения и плотности составила $\pm 2\%$ и $\pm 1\%$, соответственно.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 изображены наиболее характерные политермы вязкого течения. Прочие зависимости политерм вязкого течения двойных расплавов с оксидами элементов третьей группы во многом подобны показанным на рис. 1.

Согласно многочисленным публикациям, в частности [13-14], температурная зависимость динамической вязкости оксидных расплавов в области высоких температур удовлетворительно описывается эмпирическим уравнением

$$\eta = \eta_0 \exp(E_\eta / RT), \quad (1)$$

где η_0 – предэкспоненциальный множитель, E_η – энергия активации вязкого течения. Обработку данных по зависимостям вязкости от температуры осуществляли по выражению

$$\eta = (\eta^* T) \exp(E_\eta / RT). \quad (2)$$

Из рис. 1 видно, что температурные зависимости не описываются единым линейным уравнением, поэтому их обработка в координатах $\ln(\eta/T) - 10^4/T$ методом наименьших квадратов осуществлялась после разбиения на участки. Анализ политерм вязкого течения позволил выявить несколько физических участков, переход между которыми осуществляется через промежуточную область. Начальный, низкотемпературный участок, характеризую-

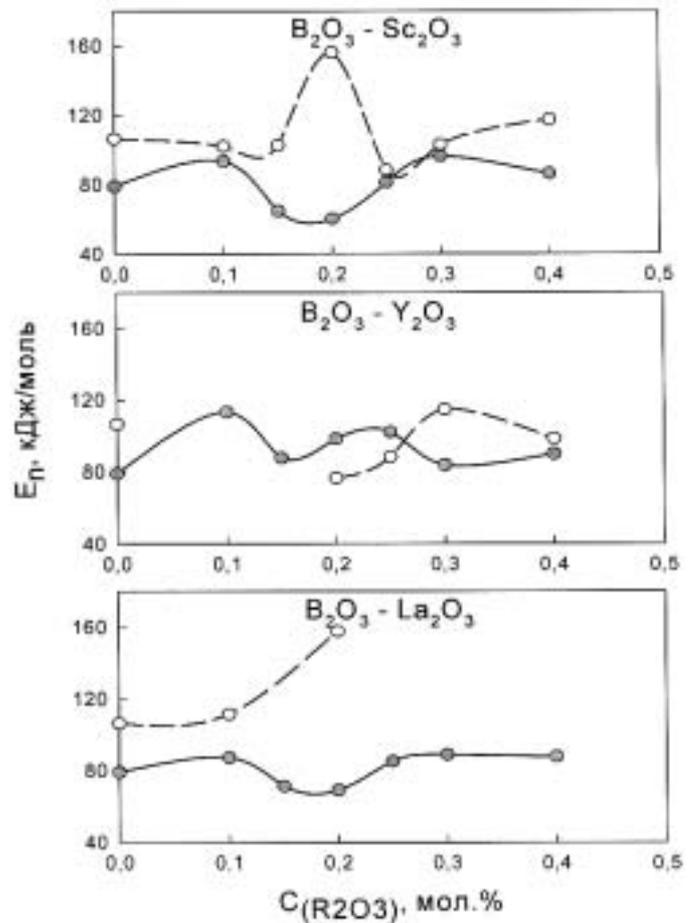


Рис. 2. Энергии активации высокотемпературных (светлые точки) и среднетемпературных (серые точки) участков политерм вязкого течения

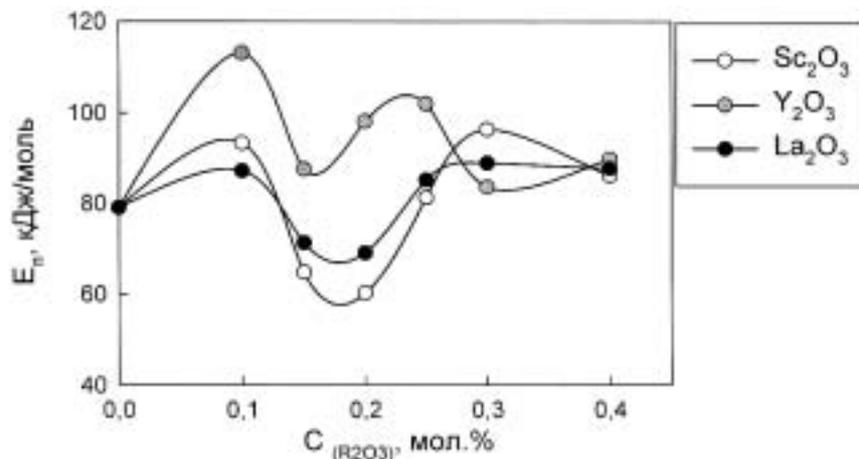


Рис. 3. Концентрационная зависимость энергий активации вязкого течения систем $B_2O_3 - R_2O_3$ ($R = Sc, Y, La$)

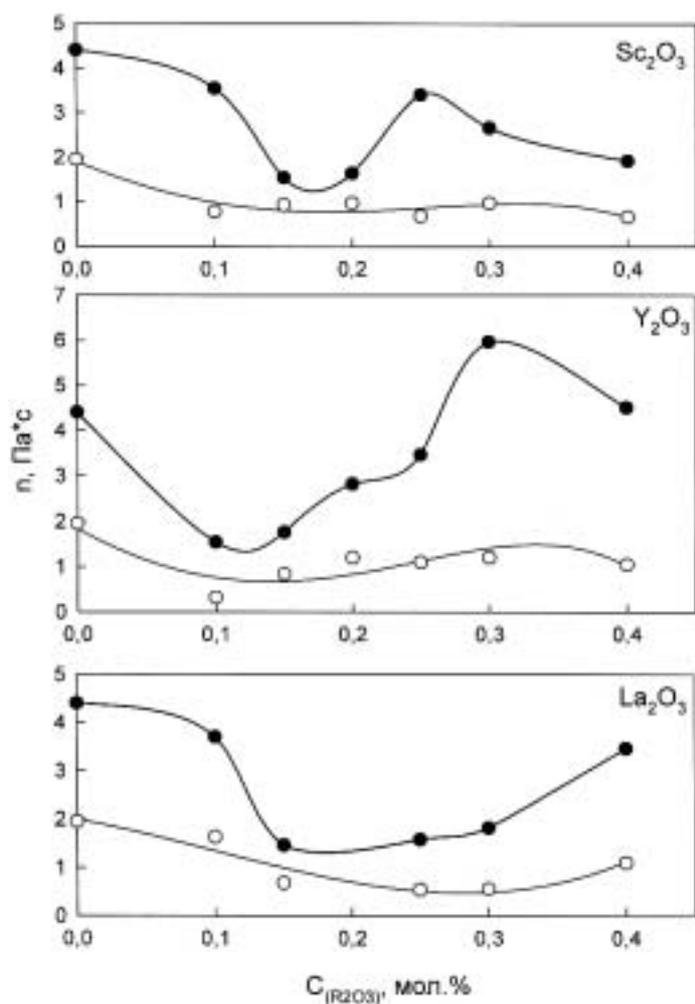


Рис. 4. Концентрационные зависимости вязкости при температурах перелома (пояснения по тексту)

подтверждения сказанного можно провести сравнение энергий активации среднетемпературных участков (рис. 3).

Особый интерес при анализе политерм вязкого течения, несомненно, вызывает наличие переломов, свидетельствующих о качественных изменениях либо структуры расплава, либо механизма вязкого течения, либо и того и другого одновременно. С целью проверки возможных объяснений были проанализированы концентрационные зависимости вязкости систем при температурах перелома. Обнаруженные зависимости продемонстрированы на рис. 4. Темные точки соответствуют значениям вязкости (условно обозначим их η_G) при температурах, разделяющих политермы вязкого течения на высоко- и среднетемпературные участки. Светлыми точками обозначены значения вязкости (η_S) при температурах, соответствующих переходу от среднетемпературного участка к высокотемпературному.

Обращают на себя внимание следующие особенности в поведении представленных зависимостей. Введение и увеличение концентрации R_2O_3 значительно меняют η_G , причем природа вводимого оксида играет немаловажную роль, так как ход зависимостей исключительно индивидуален для каждого оксида. При этом η_G меняется в широком интервале от 6 до 1.5 Па·с. Совершенно иначе ведет себя концентрационная зависимость η_S . В пределах ошибки значения η_S остаются постоянными во всем концентрационном диапазоне ($\eta_S \approx 1$ Па·с) и не зависят от природы вводимого в B_2O_3 оксида.

Таким образом, можно сопоставить следующие факты. При достижении вязкости значения 1 Па·с во всех системах происходит изменение хода температурной зависимости вязкого течения. При этом энергии активации на высокотемпературных участках политерм вязкого течения после данного перелома существенно различаются, как это видно на рис. 2. Объяснить эту особенность можно формированием различных структур в расплавленном B_2O_3 в разных температурных областях. Переход от одной структуры к другой сопровождается резким изменением физико-химических свойств, что и наблюдается на политерме вязкого течения в виде характерных изломов. Таким образом, по мере повышения температуры, согласно характеру зависимости политерм, в расплав-

щийся резким уменьшением вязкости, позволяет предположить наличие твердой фазы в расплаве, соответственно анализ параметров линейной регрессии для подобного участка в дальнейшем не приводится.

Далее по мере повышения температуры происходит плавный переход в среднетемпературный участок, удовлетворительно описываемый линейной регрессией, после чего через в разной степени протяженную переходную область можно отметить появление высокотемпературного участка. Причем, как видно из рис. 1, два последних участка на политермах бинарных систем хорошо согласуются с таковым на чистом B_2O_3 . Введение Sc_2O_3 , Y_2O_3 , La_2O_3 резко снижает вязкость B_2O_3 и меняет энергию активации вязкого течения. На рис. 2 представлены концентрационные зависимости энергий активации вязкого течения рассматриваемых систем.

На среднетемпературных участках, можно отметить появление минимума при концентрации 0.2 мол.% R_2O_3 , исключение составляет Y_2O_3 . На высокотемпературных участках при этой концентрации наблюдается максимум энергии активации вязкости. Отчетливо он виден на зависимости, относящейся к системе $B_2O_3 - Sc_2O_3$. Хотя высокотемпературные участки присутствовали не на всех политермах вязкого течения, можно предположить, что аналогичная картина реализуется и в расплавах системы $B_2O_3 - La_2O_3$. В целом можно отметить, что поведение вводимых в систему оксидов схоже. Для

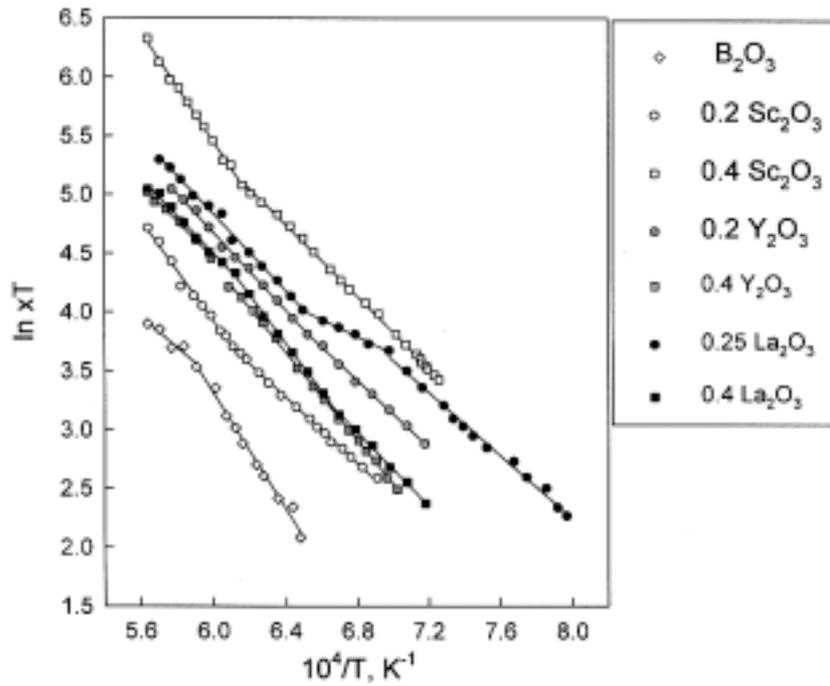


Рис. 5. Температурные зависимости удельной электропроводности расплавов системы $B_2O_3 - R_2O_3$ ($R=Sc, Y, La$)

ленном B_2O_3 обнаруживаются как минимум две устойчивых структуры: средне- и высокотемпературная. Причем близость значений энергии активации вязкого течения свидетельствует в пользу единого механизма вязкого течения.

Наиболее полную картину строения расплавов можно получить, лишь опираясь на комплексный подход, заключающийся в привлечении к исследованию максимально возможного количества физико-химических методов. Одним из таких методов является изучение температурных зависимостей удельной электропроводности расплавов. Известно, что вязкость - одно из основных транспортных свойств частиц в жидкостях - определяется наиболее крупными структурными составляющими, тогда как электропроводность κ , напротив, - частицами, обладающими наибольшей подвижностью. Поэтому совместное рассмотрение данных по вязкости и электропроводности позволяет судить об их строении и прогнозировать изменение этих свойств при добавлении того или иного оксида. Обработку данных по зависимостям удельной электропроводности от температуры осуществляли по выражению

$$\kappa = (\kappa/T) \exp(E_{\kappa}/RT). \quad (3)$$

Корректный анализ политерм с использованием уравнения 3 возможен лишь при их разбиении на участки, так же как и в случае с вязкостью. Обработав каждый из них МНК, мы получили коэффициенты линейной регрессии каждого температурного участка.

На рис. 5 показаны характерные для данной системы температурные зависимости удельной электропроводности. Практически все политермы состоят из нескольких

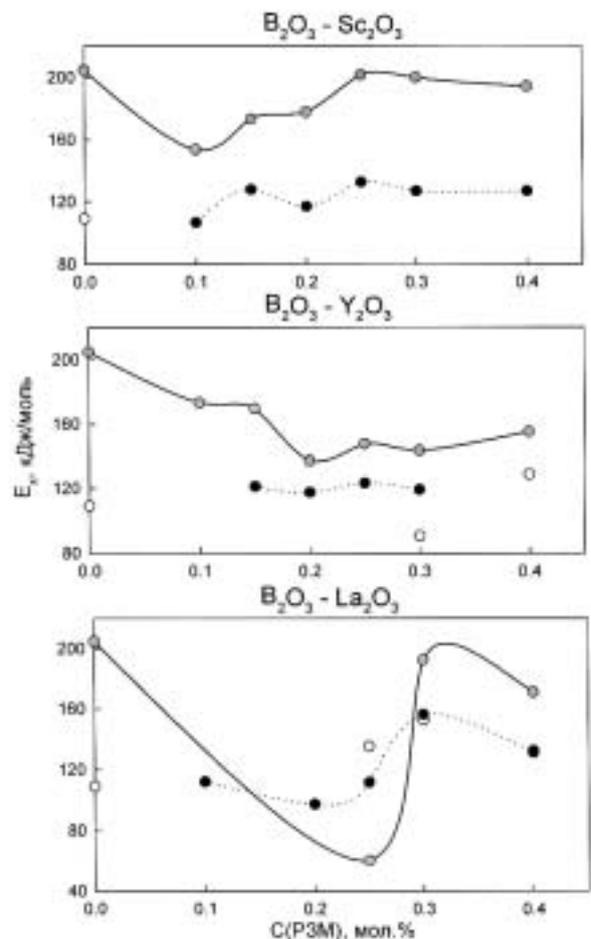


Рис. 6. Зависимости энергий активации электропроводности от концентрации R_2O_3 в системе $B_2O_3 - R_2O_3$ ($R=Sc, Y, La$) (пояснения в тексте)

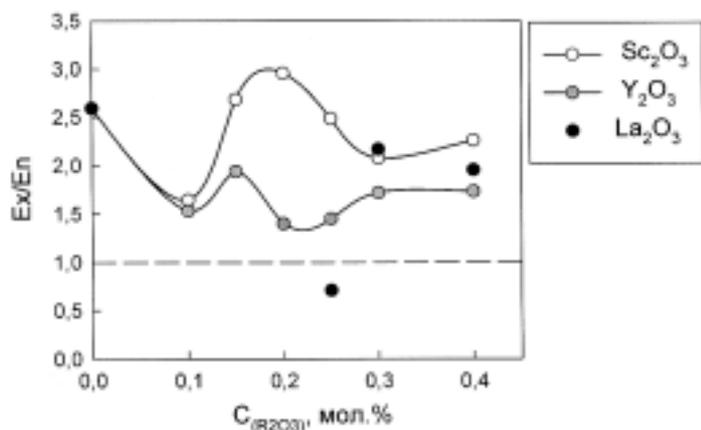


Рис. 7. Зависимость отношения энергии активации электропроводности и вязкого течения от концентрации R_2O_3

участков, не исключение и зависимость, полученная для чистого B_2O_3 .

По аналогии с описанными выше результатами исследования вязкого течения были проанализированы величины энергий активации для всех участков, имеющих общий физический смысл. Данные результаты изображены на рис. 6. Светлые точки относятся к высокотемпературным участкам политерма удельной электропроводности, а серые и темные - к средне- и низкотемпературным участкам соответственно.

В целом данные зависимости отражают существенное отличие системы $B_2O_3 - La_2O_3$ от других. Системы же с Sc_2O_3 и Y_2O_3 во многом сходны. Так, видно, что энергия активации

Таблица

Произведение предэкспоненциальных множителей в уравнениях $\eta/T = (\eta^*) \exp(E_\eta / RT)$ и $\varepsilon T = (\varepsilon^*) \exp(E_\varepsilon / RT)$ в системе $(100-x)B_2O_3 - xR_2O_3$

x R_2O_3 , мол.%	$\eta^* \varepsilon^*$		
	Sc_2O_3	Y_2O_3	La_2O_3
0	14256.9	14256.9	14256.9
0.10	7.5	99.3	24.9
0.15	38.2	112.3	
0.20	20.3	110.2	
0.25	53.8	137.9	181.2
0.30	20.4	39.8	7186.8
0.40	58.8	452.9	1527.1

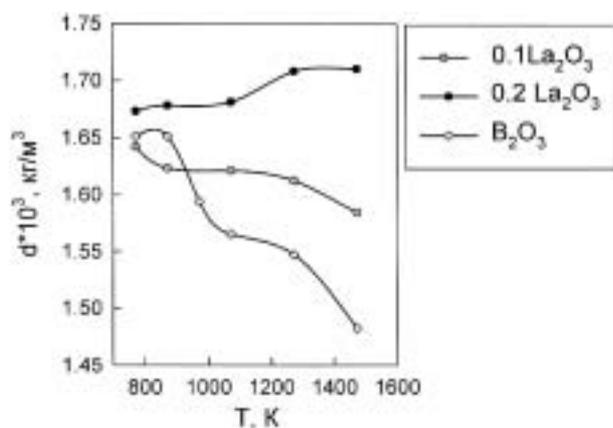


Рис. 8. Температурная зависимость плотности боратных расплавов

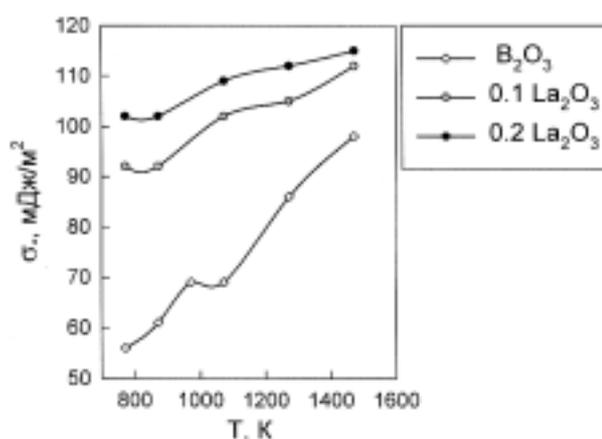


Рис. 9. Температурная зависимость поверхностного натяжения боратных расплавов

электропроводности низкотемпературных участков политерма значительно ниже по сравнению со среднетемпературными участками. Причем для обеих систем в низкотемпературной области $E_\varepsilon \approx 120$ кДж/моль.

Неоднозначно ведет себя концентрационная зависимость энергии активации электропроводности среднетемпературных участков политерма. При сравнении с чистым B_2O_3 введение Sc_2O_3 вначале резко снижает E_ε до 150 кДж/моль, а дальнейшее увеличение концентрации оксида приводит к постепенному росту E_ε до значений 200 кДж/моль, что сопоставимо с B_2O_3 . Введение Y_2O_3 постепенно снижает E_ε , причем при 0.2 мол.% наблюдается минимум $E_\varepsilon = 140$ кДж/моль. Более резкие изменения E_ε происходят при введении La_2O_3 . Падение E_ε до значения 60 кДж/моль при содержании La_2O_3 0.25 мол.% свидетельствует о значительных изменениях в расплаве, в частно-

сти можно предположить, что La_2O_3 не только способствует разрыхлению структуры в силу огромного размера своих катионов, но также, вероятно, меняет механизм электропроводности.

Таким образом, введение в B_2O_3 оксидов скандия, иттрия и лантана значительно увеличивает удельную электропроводность расплава и вносит существенный вклад в изменение структуры боратной сетки. Причем четко наблюдается их индивидуальность, несмотря на принадлежность к одной группе и незначительное содержание. Энергии активации вязкого течения отличаются от энергий активации электропроводности, о чем свидетельствуют приведенные на рис. 7 зависимости.

На рис. 7 видно, что энергия активации удельной электропроводности как минимум в 1.5 раза больше энергии активации вязкого течения. Максимальное различие – 3.5 раза - приходится на систему $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Sc}_2\text{O}_3$, причем этот максимум лежит в области 0.2 мол.% Sc_2O_3 . Единственное исключение из общей зависимости, а именно превышение величины энергии активации вязкости по сравнению с энергией активации электропроводности, наблюдается при введении в B_2O_3 0.25 мол.% La_2O_3 .

В таблице представлены произведения предэкспоненциальных множителей в уравнениях $\eta/T = (\eta^*) \exp(E_\eta / RT)$ и $\alpha T = (\alpha^*) \exp(E_\alpha / RT)$.

Видно, что введение R_2O_3 снижает эту величину на 3 - 4 порядка, что свидетельствует о резком изменении энтропии системы. И опять же из общей картины выбивается система $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$. Выше 0.25 мол.% La_2O_3 найденные значения на порядок выше остальных. Как уже отмечалось, вероятно, 0.25 мол.% La_2O_3 является некой критической концентрацией, при которой в системе происходят не только структурные перестройки, но и, возможно, изменение механизма проводимости.

На рис. 8 и 9 даны температурные зависимости плотности и поверхностного натяжения расплавов, содержащих 0.1 и 0.2 моль.% La_2O_3 . Видно, что введение даже небольших количеств La_2O_3 существенным образом изменяет величины этих свойств. В отличие от чистого B_2O_3 введение всего 0.1 мол.% La_2O_3 при низкой температуре ($T=800$ К) в 2 раза увеличивает поверхностное натяжение расплавов. С увеличением концентрации La_2O_3 возрастают и плотность, и поверхностное натяжение расплавов.

Изменение температуры от 800 К до 1500 К практически не сказывается на изменении этих свойств. Так, поверхностное натяжение бинарных систем с ростом температуры меняется всего на 20% по сравнению с изменением в 100% для B_2O_3 , а плотность бинарной системы остается практически неизменной благодаря добавкам всего 0.1 мол.% La_2O_3 .

Таким образом, введение оксида лантана даже в примесных количествах в значительной степени модифицирует боратную сетку. Образованная таким способом сетка оказывается более стабильной, менее подвержена разрушению и изменению, о чем свидетельствует незначительное влияние температуры на описываемые свойства бинарных расплавов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никифоров Н.А. Политика и принципы обращения с РАО в СССР/ Н.А. Никифоров. – Вена. – ЯЕА, апрель, 1989.
2. Амнелогова Н.И. Дезактивация в ядерной энергетике/ Н.И. Амнелогова, Ю.М. Симановский, А.А. Трапезников. – М.: Энергоиздат, 1982. – 256 с.
3. Ochial A. Treatment of plutonium - contaminated metallic Waste by the electroslag Melting method/ A. Ochial, X. Xitagama et al.// Conditioning Radioactive Wastes Storage and disposable. Proc. Inst. Symp. Utrecht. – Vienna. – 1983. – P. 177-190.
4. Бережко Б.И. Утилизация радиоактивных металлических отходов методом переплава/ Б.И. Бережко // Вопросы материаловедения. – 1995. – №2. – С. 74-77.
5. Linard Y. Thermochemistry of nuclear waste glasses: An experimental determination/ Y. Linard, I. Yamashita, T. Atake et al.// J. of Non-Crystalline Solids. – 2001. – 286. – №3. – P. 200-209.
6. Бартнев Г.М. Релаксационные процессы в стеклообразных системах/ Г.М. Бартнев, Д.С. Сандитов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 240 с.
7. Штангельмейер С.В. Усовершенствование методики измерения вязкости расплавов вибрационным вискозиметром / С.В. Штангельмейер, В.А. Прусов, В.А. Бочегов // Завод. лаб. – 1985. – Т.51. - №9. – С. 56-57.
8. Бяло В.Д. Методические погрешности измерений удельной электрической проводимости шлаковых расплавов и пути их снижения/ В.Д. Бяло, В.Н. Гладкий // Завод. лаб. – 1993. – Т.59. – № 1. – С. 22-27.
9. Вильданов С.К. К вопросу о методике измерения электропроводности жидких шлаков/ С.К. Вильданов, В.С. Валавин, П.П. Арсентьев и др. // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1991. – № 11. – С. 30-34.
10. Іващенко Ю.М. Основи прецизійного вимірювання поверхневої енергії розплавів за методом лежачої краплі/ Ю.М. Іващенко, В.Н. Єременко – Київ: Наукова думка, 1972. – 230 с.
11. Шпильрайн Э.Э. Экспериментальное исследование плотности и поверхностного натяжения жидкой окиси бериллия/ Э.Э. Шпильрайн, К.А. Якимович, А.Ф. Цицаркин // ТВТ. – 1974. – Т.12. – № 2. – С. 277-281.

12. Шерстобитов М.А. Плотность и молярные объемы расплавов PbO - SiO₂/ М.А. Шерстобитов // Журнал физической химии. – 1969. – Т.43. – № 12. – С. 3179-3180.
13. Бахвалов С.Г. Вязкость и электропроводность расплавов системы B₂O₃ - GeO₂/ С.Г. Бахвалов, Э.А. Пастухов, В.М. Денисов и др.// Расплавы. – 1993. – № 4. – С. 88-90.
14. Napolitano A. Viscosity and density of boron trioxide/ A. Napolitano, P.B. Macedo, E.G. Hawkins// J. Amer. Ceram. Soc. – 1965. – V.48. – № 12. – P. 613-616.

PHYSICAL- CHEMICAL PROPERTIES OF MELTS BASED ON B₃O₃

**S.A. Istomin, S.G. Bakhvalov, E.M. Petrova,
V.M. Denisov, E.A. Pastuhov, A.A. Shubin**

The results of physical- chemical properties research of B₂O₃ – R₂O₃ (R=Sc, Y, La) melt systems are presented in this work. The temperature dependence of melt viscosity was investigated. Two stable structures namely average and high-temperature ones were finding in B₂O₃ melt with rising temperature. The viscous flow mechanism is not changing by transition between these structures.

Introduction of Sc₂O₃, Y₂O₃, La₂O₃ into B₂O₃ greatly increasing conductivity of melt and make contribution to the structure borate net changing.

The research of melts density and surface tension shown that introduces of small amount La₂O₃ modificate borate net with a great extent. This net becoming more stable at that.