

УДК 553.637:554.03

## СТРУКТУРНО-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $B_2O_3-CaO-Al_2O_3-PbO$

© 2022 г. А. С. Вусихис<sup>1</sup>, С. В. Сергеева<sup>1</sup>, \*, Р. И. Гуляева<sup>1</sup>, В. В. Рябов<sup>1</sup>, В. П. Ченцов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт металлургии УрО Российской академии наук, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия

\*e-mail: lazarevasv@mail.ru

Поступила в редакцию 09.08.2021 г.

После доработки 13.10.2021 г.

Принята к публикации 14.10.2021 г.

Методами дифференциального термического анализа определены температуры девитрификации, “холодной” кристаллизации, плавления и стеклования образцов системы  $CaO-B_2O_3-Al_2O_3-PbO$ . В интервале температур 1153–1573 К измерена вязкость алюмокальциевоборатных расплавов, содержащих до 6.9% PbO. Показано, что добавки оксида свинца снижают вязкость, увеличение содержания оксида свинца приводит к увеличению плотности и поверхностного натяжения, а рост температуры – к их снижению. Установлено наличие высоко- и низкотемпературных участков, в которых расплавы обладают свойствами ньютоновских жидкостей. Охлаждение приводит к полимеризации и стеклованию расплавов.

**Ключевые слова:** оксидный расплав, бораты, вязкость, плотность, поверхностное натяжение, термический анализ, оксид свинца

**DOI:** 10.31857/S0002337X22010146

### ВВЕДЕНИЕ

Расплавы на основе оксида бора широко применяют для производства глазурей и керамик, а также стекол, имеющих ряд уникальных характеристик: способность эффективно поглощать медленные нейтроны, высокие рентгенопрозрачность и электроизоляционные свойства, низкие значения показателя преломления, малая тепловая аберрация и др. [1–4]. Их используют в качестве флюсов при выращивании монокристаллов оксидных соединений и производстве редких металлов [5–11]. Введение борного ангидрида в оксидные расплавы применяют в процессах черной и цветной металлургии, поскольку одним из направлений совершенствования металлургических процессов является формирование шлаков (оксидных расплавов) с требуемым набором физико-химических свойств [12, 13]. Применение боратов как флюсов в процессах рафинирования цветных металлов позволяет повысить качество черновой меди [14]. В большинстве шлаков цветной металлургии основной компонент – оксид кремния. Системы на основе оксида бора по структуре и свойствам подобны силикатным, но более легкоплавки [15, 16], поэтому широко используются при моделировании различных металлургических процессов, в частности, барботажного восстановления цветных металлов, для разработки технологий обеднения шлаков цветной металлургии,

наиболее эффективных с точки зрения полноты извлечения полезных компонентов [17, 18].

В структуре стеклообразного  $B_2O_3$  бор имеет тригональную координацию по кислороду и образует планарные треугольники  $BO_3$ , соединенные вершинами через атомы кислорода в бороксольные кольца, состоящие из трех бороксольных треугольников  $BO_3$ . Один атом кислорода, связывая два соседних бороксольных кольца, приводит к образованию существенно ослабленных межмолекулярных связей между ними. Непрерывные двумерные цепи из треугольников  $(BO_3)_3$ – и бороксольных колец  $(BO_3)_3$  образуют плоские сетки, соединенные между собой слабыми ван-дер-ваальсовскими связями [19–21].

Особенностью полимерного строения расплавленного  $B_2O_3$  обусловлены его структурно-чувствительные свойства. С повышением температуры в расплавленном  $B_2O_3$  происходит распад бороксольных колец. Это увеличивает концентрацию базовых единиц  $(BO_3)$  и приводит к образованию концевых групп  $O-V=O$  с двойными связями и сочлененных по ребру треугольников. Распад бороксольных колец расширяет случайную сетку из планарных треугольников  $BO_3$ , которые связываются друг с другом вершинами. Кроме снижения содержания крупных единиц типа  $B_3O_9$ , также увеличиваются расстояния связей  $B-O$ . Такая

перестройка образует дополнительный свободный объем, плотность расплавленного  $B_2O_3$  при этом с температурой снижается. В поверхностном слое сохраняется большая концентрация борксольных колец, обеспечивающая большее межчастичное взаимодействие по сравнению с неупорядоченной частью борокислородной сетки, состоящей из тригональных единиц  $BO_3$ . Это объясняет положительный температурный коэффициент зависимости поверхностного натяжения, что не характерно для большинства расплавленных оксидов [22, 23].

Однако в интервале температур 1400–1800 К в координатах  $\ln\eta-1/T$  зависимость вязкости от температуры линейная [15], что является свидетельством отсутствия структурных перестроек в единицах вязкого течения при изменении температуры.

В литературе в основном приведены сведения о строении и структурно-чувствительных свойствах двухкомпонентных боратных систем [15, 21]. В бинарных боратных расплавах добавление ионов-модификаторов, например щелочноземельных металлов, приводит к распаду полимерной сетки борксольных колец и увеличению количества треугольников  $BO_3$ , а также появлению четырехкоординированного бора, образующего тетраэдрические ( $BO_4$ ) комплексы. В результате этого образуется смешанная структура, в которой плоские  $BO_3$ -треугольники чередуются с трехмерными  $BO_4$ -тетраэдрами [20]. Такие треугольники и тетраэдры объединяются в более крупные группировки: борксольные и метаборатные кольца, метаборатные цепи, пентаборатные, триборатные, диборатные и пироборатные группы, в которых атом бора может быть окружен как тремя, так и четырьмя атомами кислорода. Плотность бинарных расплавов выше, чем борного ангидрида. С ростом концентрации модификатора она увеличивается. Это объясняется тем, что некольцевые группировки из сочлененных колец, из которых состоит чистый  $B_2O_3$ , трансформируются в метаборатные треугольники  $BO_2O^-$ . Освобожденные оксидные ионы увеличивают координационное число ионов-модификаторов, которые занимают места катионных вакансий в наиболее неупорядоченной части сетки расплава.

Иначе ведет себя поверхностное натяжение. Усиление межчастичного взаимодействия в объеме расплава сказывается и на его поверхностных свойствах, что проявляется в увеличении поверхностного натяжения боратных расплавов при увеличении концентрации модификатора. С ростом температуры плотность и поверхностное натяжение боратов падают. Их вязкость намного ниже вязкости борного ангидрида. На зависимости  $\ln\eta-1/T$  наблюдается наличие высоко- и низкотемпературных участков, что может быть вызва-

но различным размером единиц вязкого течения, вызванного изменением структуры расплава. Величина энергии активации вязкого течения в них отличается в 2–3 раза.

Сведений о физико-химических свойствах многокомпонентных боратных расплавов в научно-технической литературе представлено значительно меньше, чем двухкомпонентных. Как показывают исследования [24], плотности расплавов  $B_2O_3-CaO-Al_2O_3$  с ростом долей  $CaO$  и  $Al_2O_3$  увеличиваются, что свидетельствует об усилении межчастичного взаимодействия в объеме расплава. Это объясняется тем, что некольцевые группировки из сочлененных колец, характерные для чистого  $B_2O_3$ , трансформируются в метаборатные треугольники  $BO_3$ . Освободившиеся оксидные ионы увеличивают координационное число ионов-модификаторов, которые занимают места катионных вакансий в наиболее неупорядоченной части сетки расплава. Сведений о свойствах четырехкомпонентной боратной системы  $CaO-B_2O_3-Al_2O_3-PbO$  авторами не обнаружено.

Цель исследования состояла в определении структурно-чувствительных и термических свойств модельной системы  $CaO-B_2O_3-Al_2O_3-PbO$  в широком температурном интервале.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Прекурсоры образцов, предназначенных для исследований, готовили сплавлением (1573 К) прокаленных  $B_2O_3$  (483 К) и  $CaO$  (1183 К). Синтезированные образцы имели соотношение  $B_2O_3 : CaO$  около 3.1–3.2, что близко к эвтектическому составу системы  $B_2O_3-CaO$  с температурой плавления 1228 К [16]. После охлаждения прекурсоры измельчали, смешивали с необходимым количеством  $PbO$  и проводили переплав в алундовых тиглях. Во всех системах  $RO-B_2O_3$  со стороны  $B_2O_3$  (начиная примерно с 3–5%  $RO$ ) существует область стабильного расслаивания в жидком состоянии. Образуются устойчивые химические соединения, среди которых наиболее известны бораты общей формулы  $RO \cdot 2B_2O_3$  [16]. Оксид алюминия является условным стеклообразователем. Его наличие в боратных системах в количестве около 5% уменьшает склонность расплавов к ликвиации [25]. Состав полученных образцов (табл. 1) соответствовал заданному отношению  $B_2O_3 : CaO, PbO - 4.9-6.9\%, Al_2O_3 - 4.3-6.4\%$ .

Измерение плотности и поверхностного натяжения расплавов проводили методом большой капли [15, 26], а для измерения вязкости использован вибрационный вискозиметр, работающий в режиме вынужденных колебаний [27–29]. Измерения вязкости выполнены с точностью  $\pm 5\%$  в диапазоне температур 1153–1573 К.

Для количественной оценки термической стабильности образцов использованы характеристические температуры, выявленные при термическом анализе: девитрификации ( $T_g$ ), начала “холодной” кристаллизации ( $T_x$ ) и ее экзотермического пика ( $T_c$ ), плавления ( $T_{onset}$  и  $T_{liq}$ ) и стеклования ( $T_s$ ). По площади термических эффектов определены изменения теплоемкости ( $\Delta C_p$ ) и энтальпий ( $\Delta H_{пл}$  и  $\Delta H_{кр}$ ), характеризующих рассматриваемые превращения. Термический анализ образцов проведен на приборе Netzsch STA 449C Jupiter, предназначенном для совмещенной термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). При обработке данных использованы стандартные функции и настройки программного пакета NETZSCH Proteus Thermal Analysis [30], обеспечивающего определение температур с точностью  $\pm 0.1$  отн. %. Опыты проведены с нагревом образцов до 1423 К и охлаждением до 773 К со скоростью 10 К/мин в токе аргона особой чистоты (99.998% Ar). Образцы (18–23 мг) помещали в платиновые тигли с крышками и подложками из  $Al_2O_3$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что плотность ( $\rho$ , кг/м<sup>3</sup>) и поверхностное натяжение ( $\sigma$ , мДж/м<sup>2</sup>) линейно зависят от температуры:

$$\rho = aT + b, \quad (1)$$

$$\sigma = cT + d, \quad (2)$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  – коэффициенты пропорциональности.

Результаты проведенных экспериментов подтверждают линейную зависимость плотности и поверхностного натяжения с высокой степенью корреляции (рис. 1, табл. 2).

Полученные результаты показывают, что в боратных расплавах  $B_2O_3$ – $CaO$ – $Al_2O_3$ – $PbO$  увеличение содержания оксида свинца приводит к увеличению плотности и поверхностного натяжения, а рост температуры – к их снижению, поэтому температурный коэффициент  $a$  имеет отрицательное значение.

Важной кинетической характеристикой расплавов является их динамическая вязкость как одно из свойств, позволяющих оценить изменения в структуре. Зависимости вязкости боратных расплавов  $B_2O_3$ – $CaO$ – $Al_2O_3$ – $PbO$  от температуры приведены на рис. 2.

Во всем температурном интервале (1150–1600 К) вязкость монотонно уменьшается с ростом температуры. Значения вязкости всех образцов при одной и той же температуре близки. Наблюдается немонотонная зависимость при изменении содер-

**Таблица 1.** Составы синтезированных образцов системы  $B_2O_3$ – $CaO$ – $Al_2O_3$ – $PbO$ , %

Образец	$B_2O_3$	CaO	$Al_2O_3$	PbO
1	66.21	21.43	6.36	4.9
2	67.95	21.21	4.28	5.8
3	64.66	20.77	6.38	6.9

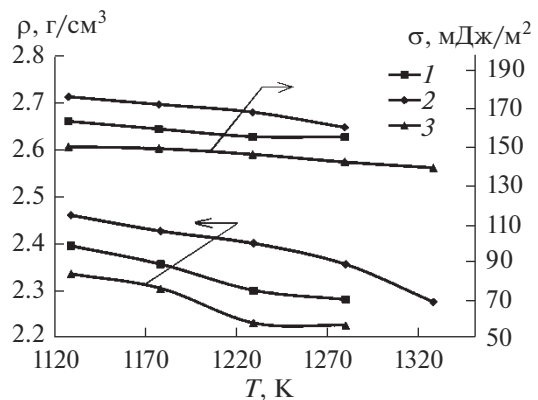
жания PbO. Однако, возможно, это связано с несколько меньшим содержанием  $Al_2O_3$  в образце 2.

Для всех стеклообразующих жидкостей в широком температурном интервале зависимость вязкости от температуры выражена уравнением [19]

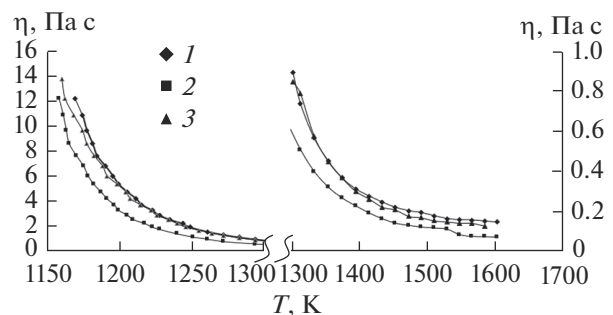
$$\ln \eta = A + E_\eta(T)/RT, \quad (3)$$

где  $A$ ,  $E_\eta(T) = E_\eta^0/T^{n-1}$ ,  $n$  – коэффициенты, определяемые экспериментально;  $T$  – температура расплава, К;  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(К моль).

Энергия активации вязкого течения  $E_\eta$  меняется с температурой и определяет перемещение



**Рис. 1.** Влияние содержания PbO и температуры на поверхностное натяжение и плотность расплавов 1, 2 и 3 (табл. 1).



**Рис. 2.** Политермы вязкости расплавов 1, 2 и 3 (табл. 1).

**Таблица 2.** Коэффициенты пропорциональности

Образец	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i> <sup>2</sup>	$\rho_{1450 \text{ К}}$ , кг/м <sup>3</sup>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>r</i> <sup>2</sup>	$\sigma_{1450 \text{ К}}$ , мДж/м <sup>2</sup>
1	−0.8	3239	0.910	2079	−0.0583	216	0.9689	131
2	−0.78	3277	0.9707	2146	−0.0559	225	0.8898	144
3	−0.88	3469	0.944	2193	−0.1038	294	0.9663	143

**Таблица 3.** Параметры вязкого течения в гомогенных областях расплавов

Образец	$\Delta T_1$ , К	<i>A</i> <sub>1</sub>	<i>E</i> <sub>1</sub> , кДж	<i>R</i> <sup>2</sup>	$\Delta T_2$ , К	<i>A</i> <sub>2</sub>	<i>E</i> <sub>2</sub> , кДж	<i>R</i> <sup>2</sup>
1	1600–1529	−4.06	28.8	0.971	1529–1355	−9.38	94.6	0.979
2	1529–1453	−6.53	55.4	0.989	1453–1271	−14.9	148.7	0.997
3	1584–1434	−6.98	65.0	0.955	1434–1282	−15.35	164.5	0.999

структурных единиц расплава. Функциональную зависимость  $E_\eta$  от температуры представляют как  $E_\eta^\circ / (T)^{n-1}$ . В области высоких температур зависимость (3) линейна и совпадает с уравнением Френкеля–Андраде [7]

$$\ln \eta = A + E_\eta / RT. \quad (4)$$

Это уравнение справедливо для интервалов температур с постоянными структурными единицами вязкого течения. Поэтому энергия активации в этих интервалах не зависит от температуры.

В расплавах В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>–СаО–Аl<sub>2</sub>О<sub>3</sub>–РbО в области гомогенности обнаружены два участка линейного изменения вязкости (рис. 3) при представлении экспериментальных данных в координатах  $\ln \eta - 1/T$ .

Граница этих участков находится в точках пересечения прямых, характеризующих состояние (структуру) расплавов. Согласно полученным результатам (табл. 3), энергия активации вязкого течения (*E*<sub>1</sub>) расплава в высокотемпературной области меняется в пределах 28.8–65.0 кДж/моль. В

низкотемпературной области энергия активации вязкого течения (*E*<sub>2</sub>) меняется от 94.6 до 164.5 кДж/моль, причем большие значения *E*<sub>2</sub> характерны для расплавов с повышенным содержанием РbО.

Зная значения энергии активации вязкого течения, пересчитанные на одну частицу ( $E_\eta/N_A$ ) и поверхностное натяжение расплава, по уравнению [15]

$$E_\eta / N_A = 4\pi r^2 \sigma \quad (5)$$

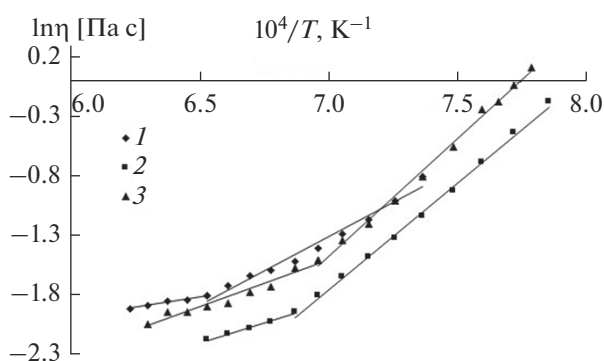
можно определить радиус единицы вязкого течения в расплаве. При температуре 1550 К он будет составлять 1.8–2.5 Å, а при 1400 К – 3.1–3.8 Å. Поскольку в стеклообразном борном ангидриде среднее расстояние В–О составляет 1.37 Å, а угол О–В–О равен 120° ± 3° [3], можно предположить, что в высокотемпературной области единицами вязкого течения будут треугольники ВО<sub>3</sub>, а в низкотемпературной – боркосолевые кольца В<sub>3</sub>О<sub>9</sub>.

В интервале ниже 1270 К происходит полимеризация расплава, вязкость рассматриваемой системы не подчиняется уравнению Френкеля–Андраде, энергия активации зависит от температуры [31]. Изменение вязкости связано с процессом ассоциации–диссоциации оксидных группировок и вязко-пластичным течением жидкости. В интервале температур, близких к ликвидусу (*T*<sub>l</sub>), начинается стеклование расплава. Изменение вязкости с температурой (рис. 4) с высокой точностью описано линейным уравнением [32]

$$\ln \eta = A + E_\eta^\circ / RT^2. \quad (6)$$

Параметры представленного уравнения (табл. 4) позволяют, в некотором приближении, судить о существенном увеличении размеров группировок в ходе стеклования.

Одними из важных характеристик стекол являются параметры термической стабильности.



**Рис. 3.** Политермы вязкости расплавов 1–3 в области гомогенности (точки – эксперимент, линии – аппроксимация).

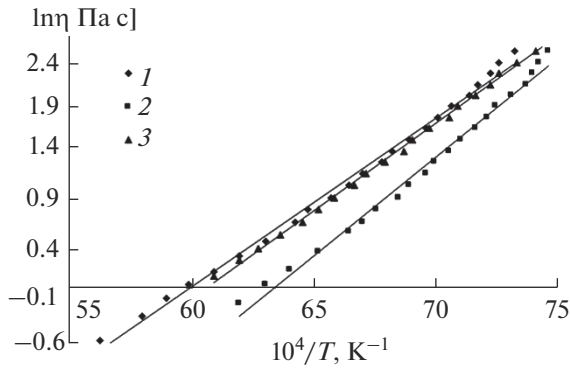


Рис. 4. Политермы вязкости расплавов 1–3 в области температур ниже 1300 К (точки – эксперимент, линии – расчет).

Для количественной оценки этих показателей используют несколько критериев, основанных на характеристических температурах, которые выявляют термическим анализом образцов. К ним относятся температуры: девитрификации ( $T_g$ ), начала “холодной” кристаллизации ( $T_x$ ) и ее экзотермического пика ( $T_c$ ), плавления ( $T_{onset}$  и  $T_{liq}$ ) и стеклования ( $T_s$ ). По площади термических эффектов определены изменения теплоемкости ( $\Delta C_p$ ) и энтальпий ( $\Delta H_{пл}$  и  $\Delta H_{кр}$ ), характеризующие превращения. Т. к. исследуемые образцы отличаются по содержанию  $Al_2O_3$  и  $PbO$ , но имеют постоянное отношение  $V_2O_5 : CaO$ , изменения в свойствах связаны с введенными добавками.

Для образца 1 (рис. 5) девитрификация начинается при 887 К. Изменение теплоемкости ( $\Delta C_p$ ) равно 1.20 Дж/(г К). Процесс завершается при температуре 909 К. Для экзотермического эффекта “холодной” кристаллизации (начало/пик) при 1078/1101 К получено значение  $\Delta H_{кр}$  305.1 Дж/г. Плавление образца начинается при 1147 К, пик приходится на 1227 К, что существенно ниже температуры плавления эвтектики системы  $V_2O_5$ – $CaO$ . Эффект кристаллизации расплава при охлаждении образца не выявлен, что указывает на его склонность к переохлаждению. Образец переходит в стеклообразное состояние при 889 К. Процесс сопровождается изменением теплоемкости ( $\Delta C_p$ ), равным 0.96 Дж/(г К).

Нагрев образца 2 также сопровождается девитрификацией, начинающейся при 890 К и оканчивающейся при 900 К с изменением теплоемкости 1.59 Дж/(г К). Экзотермический эффект “холодной” кристаллизации при 1086/1118 К имеет значение  $\Delta H_{кр}$  = 243.8 Дж/г. Плавление образца начинается при 1157 К, максимум температуры – 1217 К. При охлаждении не выявлен эффект кристаллизации шлака. Стеклование образца при 887 К характеризуется  $\Delta C_p$  = 0.79 Дж/(г К).

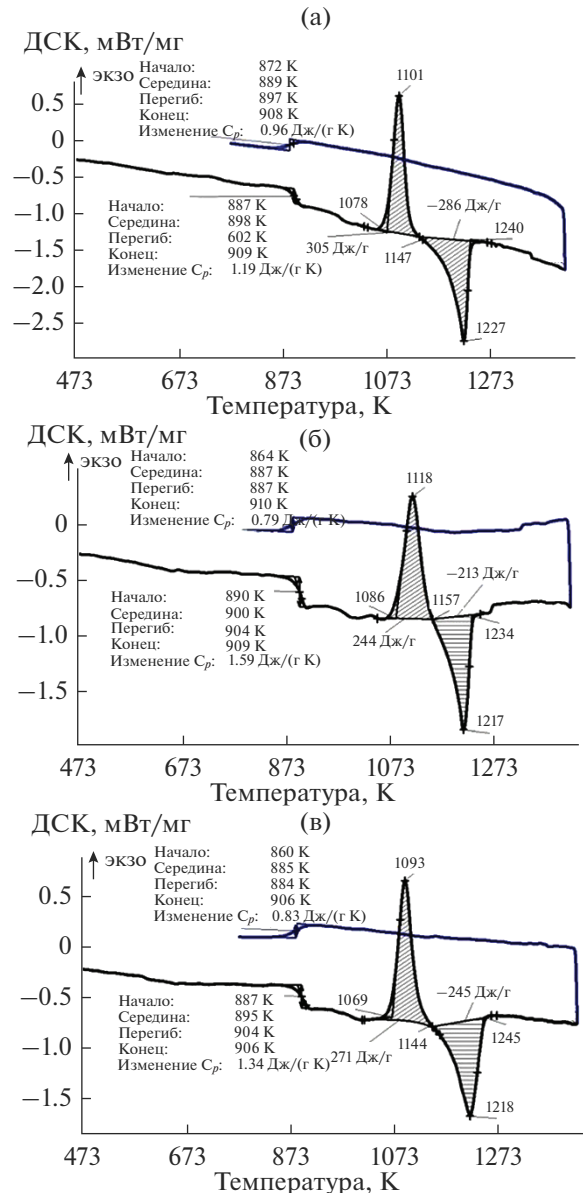


Рис. 5. Изменение тепловых потоков (ДСК) при нагреве и охлаждении (10 К/мин) образцов 1 (а), 2 (б), 3 (в).

В ходе термического анализа образца 3 выявлены эффекты, аналогичные предыдущим: начало девитрификации при 887, конец – при 906 К, стек-

Таблица 4. Параметры вязкого течения расплавов в начале стеклования

Образец	$(E_{\eta}^0/R) \times 10^{-8}, K^2$	$A$	$R^2$
1	0.18	-10.76	0.995
2	0.21	-13.26	0.991
3	0.19	11.42	0.998

Таблица 5. Результаты термического анализа образцов 1–3

Образец	$T_g^{\text{нач}}$ , К	$T_g^{\text{сер}}$ , К	$\Delta C_p$ , Дж/(г К)	$T_x$ , К	$T_c$ , К	$\Delta H_{\text{кр}}$ , Дж/г	$T_{\text{onset}}$ , К	$T_{\text{liq}}$ , К	$\Delta H_{\text{пл}}$ , Дж/г	$T_s$ , К	$\Delta C_p$ , Дж/(г К)
	девитрификация			“холодная” кристаллизация			плавление			стеклование	
	нагрев									охлаждение	
1	887	898	1.19	1078	1101	–305	1147	1227	286	889	0.96
2	890	903	1.59	1086	1118	–243.8	1157	1217	213	887	0.79
3	887	895	1.34	1069	1093	–271	1144	1218	245	885	0.83

Таблица 6. Критерии термической стабильности образцов 1–3

Образец	$T_s$ , К	$T_{\text{liq}}$ , К	$T_s/T_{\text{liq}}$	$\Delta T$ , К	$H_r$	$H'$	$S$
1	889	1227	0.72	189	1.27	0.21	4.89
2	887	1217	0.73	199	1.52	0.22	7.18
3	885	1218	0.73	184	1.23	0.20	4.99

лование – при 885 К. Эффекты “холодной” кристаллизации отвечают температурам 1069/1093 К (начало/максимум), плавления – 1144/1218 К. Сопоставление результатов термического анализа показало (табл. 5), что в области исследуемых составов (образцы 1–3) повышение содержания РbО уменьшает температуры девитрификации, стеклования и плавления. В целом варьирование содержания РbО от 4.9 до 6.9% не сказывается существенно на температурах фазовых переходов (рис. 5, табл. 5). Величины  $\Delta T$  для шлаков системы  $\text{B}_2\text{O}_3\text{—CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—PbO}$  в зависимости от состава меняются в пределах 447–453 К, что также подтверждается устойчивостью стеклообразного состояния.

В первом приближении мерой термической стабильности стекол является величина  $T_s/T_{\text{liq}}$ , определяемая эмпирическим правилом Каузмана, или “правилом двух третей”, согласно которому для большинства стеклообразующих систем в широком температурном интервале (до 2000°С) и скоростях охлаждения расплава от 0.01 до 10 К/с выполняется условие равенства этого отношения примерно 0.67 [18–20]. При этом его уменьшение трактуется как снижение способности системы к стеклованию. Кроме данного соотношения, для количественной оценки термической стабильности стекол используют: разницу меж-

ду температурами начала кристаллизации и стеклования ( $\Delta T = T_x - T_s$ ); критерий Хрубцы ( $H_r$ ), определяемый как соотношение  $(T_x - T_s)/(T_{\text{liq}} - T_x)$ ; приведенную температуру стеклования ( $H'$ ) из выражения  $(T_x - T_s)/T_s$ ; критерий  $S$  вычисленный по уравнению Сааде–Пуле из соотношения  $(T_c - T_x) \cdot (T_x - T_s)/T_s$ , где  $T_x$ ,  $T_s$ ,  $T_{\text{liq}}$  и  $T_c$  – температуры начала кристаллизации, стеклования, плавления и максимума экзотермического пика кристаллизации соответственно. Для всех изученных образцов критерий стабильности составляет чуть более 2/3, что хорошо согласуется с правилом Каузмана (табл. 6).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены новые данные о термических и структурно-чувствительных свойствах расплавов системы  $\text{B}_2\text{O}_3\text{—CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—PbO}$  в широком температурном интервале. Определены вязкость, поверхностное натяжение и плотность расплавов. Рассчитаны энергии активации вязкого течения. Определены коэффициенты уравнений, описывающих изменение поверхностного натяжения и плотности с температурой. Установлено наличие высоко- и низкотемпературных участков, в которых расплавы обладают свойствами ньютоновских жидко-

стей. Охлаждение приводит к полимеризации и стеклованию расплавов.

Данные термического анализа позволили установить температуры девитрификации, “холодной” кристаллизации и плавления образцов, а также величины соответствующих им термических эффектов.

Полученные результаты полезны для прогнозирования составов оксидных расплавов, используемых при рафинировании металлов.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-24093 мк).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nemilov S.V.* Viscosity of Borate Glass-Forming Melts: Specific Features of the  $\text{BO}_4$  Tetrahedron as a Kinetic Unit // *Glass Phys. Chem.* 1997. V. 23. № 1. P. 1–26.
2. *Селиванов Е.Н., Вусихис А.С., Сергеева С.В., Гуляева Р.И., Рябов В.В.* Термические свойства стекол и расплавов системы  $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CuO}$  // *Физика и химия стекла.* 2021. Т. 47. № 2. С. 1–10. <https://doi.org/10.31857/S0132665121020116>
3. *Клюев В.П., Певзнер Б.З.* Тепловое расширение и температура стеклования кальциевооборотных и кальциевоалюмооборотных стекол // *Физика и химия стекла.* 2003. Т. 29. Вып. 2. Стр. 191–204.
4. *Mohajerani A., Martin V., Boyd D., Zwanziger J.W.* On the Mechanical Properties of Lead Borate Glass // *J. Non-Cryst. Solids.* 2013. V. 381. P. 29–34. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.09.015>
5. *Бобкова Н.М.* Боратные стекла как основа легкоплавких малосвинцовых глазурей, флюсов и припоев // *Изв. Нац. Акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук.* 2002. № 4. С. 14–17.
6. *Еремашев В.Е., Осипова Л.М.* Люминесцентные характеристики щелочных боратных стекол // *Стекло и керамика.* 2010. № 10. С. 22–24.
7. *Пастухов Э.А., Денисов В.М., Бахвалов С.Г.* Физико-химические свойства флюсов, используемых для выращивания монокристаллов разлагающихся полупроводниковых соединений // *Физическая химия и технология в металлургии.* Екатеринбург. 1996. С. 176–183.
8. *Ye N., Zhang Y., Chen W., Keszler D., Aka G.* Growth of Nonlinear Optical Crystal  $\text{Y}_{0.57}\text{La}_{0.72}\text{Sc}_{2.71}(\text{BO}_3)_4$  // *J. Cryst. Growth.* 2006. V. 292. № 2. P. 464–467. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.04.055>
9. *Li W., Huang L., Zhang G., Ye N.* Growth and Characterization of Nonlinear Optical Crystal  $\text{Lu}_{0.66}\text{La}_{0.95}\text{Sc}_{2.39}(\text{BO}_3)_4$  // *J. Cryst. Growth.* 2007. V. 307. № 2. P. 405–409. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.07.017>
10. *Федорова М.В., Кононова Н.Г., Кох А.Е., Шевченко В.С.* Выращивание кристаллов  $\text{MBO}_3$  ( $\text{M} = \text{La}, \text{Y}, \text{Sc}$ ) и  $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$  из расплывов-расплавов системы  $\text{Li}-\text{VO}_2-\text{LiF}$  // *Неорган. материалы.* 2013. Т. 49. № 5. С. 505–510. <https://doi.org/10.7868/S0002337X13040027>
11. *Геодакян Д.А., Петросян Б.В., Степанян С.В., Варданян Р.А., Геодакян К.Д.* Легкоплавкие свинецсодержащие стекла // *Изв. НАН РА и ГИУА. Сер. ТН.* 2007. Т. LX. № 3.
12. *Бабенко А.А., Шартдинов Р.Р., Уполовникова А.Г., Сметанников А.Н., Гуляков В.С.* Физические свойства шлаков системы  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ , содержащей 15%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 8%  $\text{MgO}$  // *Изв. вузов. Черн. металлургия.* 2019. Т. 62. № 10. С. 769–773. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-10-769-773>
13. *Ким А.С., Акбердин А.А., Султангазиев Р.Б., Киреева Г.М.* Оценка эффективности использования высокоосновных борсодержащих шлаков при выплавке экономнолегированных борсодержащих сталей // *Металлург.* 2018. № 1. С. 40–44.
14. *Белоусов А.А., Селиванов Е.Н., Беляев В.В., Литовских С.Н.* Применение борсодержащих флюсов для повышения качества черновой меди // *Цв. металлургия.* 2003. № 10. С. 13–17.
15. *Денисов В.М., Белоусова Н.В., Истомин С.А., Бахвалов С.Г., Пастухов Э.А.* Строение и свойства расплавленных оксидов. Екатеринбург: УрО РАН, 1999. 498 с.
16. *Slag Atlas. 2nd Edition.* Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmdH, 1995. 616 p.
17. *Русаков М.Р.* Процессы высокоинтенсивной электроплавки и высокоинтенсивного обеднения шлаков // *Новые процессы в металлургии никеля, меди и кобальта.* Науч. тр. ин-та Гипроникель. М.: Руда и металлы, 2000. С. 126–138.
18. *Biswas K., Sontakke A.D., Majumder M., Annapurna K.* Nonisothermal Crystallization Kinetics and Microstructure Evolution of Calcium Lanthanum Metaborate Glass // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2010. V. 101. P. 143–151. <https://doi.org/10.1007/s10973-009-0450-4>
19. *Морохов П.В., Ананьин В.М., Иванников А.А., Севрюков О.Н., Сучков А.Н.* Эффект объемного расщепления расплава и его проявления в вискозиметрии и дифференциальном термическом анализе // *Цв. металлы.* 2014. № 12. С. 38–44.
20. *Бубнова Р.С., Филатов С.К.* Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов. СПб.: Наука, 2008. 760 с.
21. *Осипов А.А., Осипова Л.М., Быков В.М.* Спектроскопия и структура щелочнооборотных стекол и расплавов. Екатеринбург-Миасс: УрО РАН, 2009. 174 с.
22. *Istomin S.A., Khokhryakov A.A., Ivanov A.V., Chentsov V.P., Ryabov V.V.* Effect of Lanthanide Group REM Oxides Activated Mechanically on the Surface Tension of Borate Melts // *Russ. Metall. (Engl. Transl.).* 2015. V. 2015. № 2. P. 85–90.
23. *Ivanov A.V., Istomin S.A., Khokhryakov A.A., Chentsov V.P., Ryabov V.V.* Effect of the Mechanical Activation of  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  Oxides (with  $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho},$  and  $\text{Lu}$ ) on the Surface Tension and Density of Borate Melts // *Russ. Metall. (Engl. Transl.).* 2012. V. 2012. № 8. P. 730–735.

24. *Князян Н.Б.* Особенности строения боратных и алюмоборатных стекол // Хим. журн. Армении. 2001. Т. 54. № 1–2. С. 36–46.
25. *Голубков В.В.* О структурной неоднородности стеклообразного  $B_2O_3$  // Физика и химия стекла. 1996. Т. 22. № 3. С. 238–247.
26. *Chentsov V.P., Shevchenko V.G., Mozgowoi A.G., Pokrasin M.A.* Density and Surface Tension of Heavy Liquid-Metal Coolants: Gallium and Indium // Inorg. Mater.: Appl. Res. 2011. V. 2. № 5. P. 468–473. <https://doi.org/10.1134/S2075113311050108>
27. *Гладких В.Н.* Вискозиметрия металлургических расплавов. М.: Металлургия, 1989. 96 с.
28. *Истомин С.А., Иванов А.В., Рябов В.В., Пастухов Э.А.* Влияние механоактивации оксидов РЗМ на вязкость боратных расплавов // Расплавы. 2011. № 4. С. 11–16.
29. *Selivanov E., Gulyaeva R., Istomin S., Belyaev V., Tyushnyakov S., Bykov A.* Viscosity and Thermal Properties of Slag in the Process of Autogenous Smelting of Copper-Zinc Concentrates // Trans. Inst. Min. Metall., Sect. C. 2015. V. 124. № 2. P. 88–95. <https://doi.org/10.1179/1743285514Y.0000000078>
30. NETZSCH Proteus Software. Thermal Analysis. Version 4.8.3.
31. *Метвеев В.Н., Курсанов Е.А.* Структурная вязкость и структурная упругость полимерных расплавов // Журн. прикл. химии. 2018. Т. 91. № 5. С. 720–748.
32. *Гуляян Ю.А.* Физико-химические основы технологии стекла. Владимир: Транзит-ИКС, 2008.
33. *Мазелев Л.Я.* Боратные стекла. Минск: Изд-во АН БССР, 1958. С. 172.