

УДК 669.046.58:532.612:532.14

СТРУКТУРНО-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ $\text{V}_2\text{O}_3\text{—CaO—FeO}$

© 2021 г. Е. Н. Селиванов^а, А. С. Вусихис^а, С. В. Сергеева^{а, *},
Р. И. Гуляева^а, В. П. Ченцов^а, В. В. Рябов^а

^аФГБУН Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: lazarevasv@mail.ru

Поступила в редакцию 29.10.2020 г.

После доработки 30.11.2020 г.

Принята к публикации 01.12.2020 г.

Системы на основе оксида бора используют при изготовлении стекол, глазурей, керамики, различных флюсов предназначенных для рафинирования металлов в пирометаллургических агрегатах для черной и цветной металлургии, а также при моделировании различных металлургических процессов. В работе приведены результаты измерений вязкости, плотности и поверхностного натяжения расплавов системы $\text{V}_2\text{O}_3\text{—CaO}$ при соотношениях $\text{V}_2\text{O}_3/\text{CaO}$, изменяющихся в пределах 1.6–3.2, с добавками FeO (до 67%) в широком интервале температур, а также термических параметров твердых образцов при их нагреве и охлаждении. Для измерения вязкости расплавов использован метод вибрационной вискозиметрии, а плотности и поверхностного натяжения — метод лежащей капли. Обнаружено, что в интервалах температуры ($T_{\max}\text{—}T_1$) и ($T_1\text{—}T_2$), соответствующих высоко- и низкотемпературной зонам гомогенности расплава, логарифм вязкости в координатах $\ln\eta\text{—}1/T$ и $\ln\alpha\text{—}1/T$ меняется линейно на этих участках, и определены энергии активации вязкого течения. В интервале температур ($T_2\text{—}T_{\min}$) выявлены участки, стеклования расплавов $\text{V}_2\text{O}_3\text{—CaO}$, а также — кристаллизации при добавках FeO. Определены коэффициенты уравнений, описывающих изменение поверхностного натяжения и плотности в зависимости от температуры. Термический анализ образцов проведен на приборе Netzsch STA 449C Jupiter предназначенном для совмещенной термогравиметрии и дифференциально-сканирующей калориметрии. Полученные данные позволили установить температуры стеклования и кристаллизации изученных расплавов. Полученные сведения полезны для обоснования составов расплавов для рафинирования металлов в пирометаллургических агрегатах.

Ключевые слова: оксидный расплав, боратные стекла, вязкость, плотность, поверхностное натяжение, структура, термический анализ

DOI: 10.31857/S0235010621020079

ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе борного ангидрида широко используют при изготовлении стекол, глазурей, керамики [1–3], различных флюсов для черной и цветной металлургии [4, 5]. В литературе, в основном, приведены сведения о строении и структурно-чувствительных свойствах двухкомпонентных боратных систем [6–8]. В частности, рассмотрена система $\text{V}_2\text{O}_3\text{—CaO}$ [9] в области ее стеклообразования при содержаниях CaO от 25 до 45% [10]. Сведений о физико-химических свойствах многокомпонентных боратных расплавов в научно-технической литературе представлено значительно меньше [11, 12]. Поскольку железосодержащие оксидные расплавы $\text{V}_2\text{O}_3\text{—CaO—FeO}$

Таблица 1. Химический состав образцов системы $\text{V}_2\text{O}_3\text{--CaO--FeO}$, мас. %

Образец	V_2O_3	CaO	FeO	Al_2O_3	$\text{V}_2\text{O}_3/\text{CaO}$
1	74.5	23.2	0.0	1.1	3.21
2	33.1	12.9	54.0	0.0	2.57
3	25.5	9.9	64.5	0.0	2.56
4	62.1	29.8	0.0	6.4	2.01
5	35.6	21.2	43.2	0.0	1.67
6	25.3	15.5	59.2	0.0	1.64
7	50.6	36.2	0.0	12.0	1.40
8	31.5	22.1	46.4	0.0	1.43
9	18.6	14.3	67.1	0.0	1.31

представляют интерес для процессов производства цветных металлов [13, 14], в целях создания новых типов рафинировочных шлаков, актуальны исследования по изучению структурно-чувствительных свойств этой системы.

Цель исследования состоит в определении структурно-чувствительных (вязкость, поверхностное натяжение и плотность) свойств расплавов системы $\text{CaO--V}_2\text{O}_3\text{--FeO}$ и термических параметров при нагреве и охлаждении твердых образцов.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исходные образцы синтезированы путем сплавления при 1473 К химически чистых предварительно прокаленных V_2O_3 (483 К) и CaO (1183 К). После охлаждения полученный материал измельчали, вводили в него необходимое количество FeO (х. ч.), тщательно перемешивали, помещали в железный или алундовый тигель, нагревали до температуры опыта в электропечи с графитовым нагревателем в защитной атмосфере аргона. После расплавления и гомогенизации расплава проводили измерения вязкости. Для измерения вязкости использован вибрационный вискозиметр, работающий в режиме вынужденных колебаний [15, 16], для измерения температуры расплава применяли платино-платинородиевую термопару. Измерительный шуп вискозиметра изготовлен из платины, для исключения его взаимодействия с расплавом. Содержание элементов в образцах (табл. 1) определяли после измерения вязкости, эти же образцы использовали для определения плотности (ρ) и поверхностного натяжения (σ).

Измерения плотности и поверхностного натяжения расплавов проводили методом лежащей капли [17], в котором капля рассматривается как симметричное тело вращения с вертикальной осью, совпадающей с направлением силы тяжести. В используемом методе измерений образцы металлических сплавов помещали на подложку из химически чистых оксидов алюминия или бериллия. Центральное сферическое углубление подложки позволяло увеличить объем исследуемого образца, что повышает точность измерений. Эксперименты проведены в области составов и температур, значимых для технологических процессов производства цветных металлов.

Термический анализ образцов проведен на приборе Netzsch STA 449C Jupiter, предназначенном для совмещенной термогравиметрии и дифференциально-сканирующей калориметрии. При обработке данных использованы стандартные функции и настройки программного пакета NETZSCH Proteus Thermal Analysis [18], обеспечивающие определение температур с точностью ± 0.1 отн. %. Опыты по термическому анализу образцов проводили при нагреве до 1293 К и охлаждении до 773 К со скоростью 10 и 20 К/мин в закрытых алундовых тиглях в потоке аргона (99.998% Ar).

Таблица 2. Результаты термического анализа образцов системы B_2O_3 – CaO – Al_2O_3

№	Нагрев									Охлаждение	
	расстекло- вывание		“холодная” кристалли- зация		плавление					стеклование	кристаллизация
	T_g , К	ΔC_p , Дж/(г·К)	$T_{c. cr.1}$, К	ΔH_1 , Дж/г	$T_{onset}/T_{liq1}/$ T_{liq2} , К	T_{liq} , К	$\Delta H_{пл}$, Дж/г	T_s , К	ΔC_p , Дж/(г·К)		
1	918	–	1051	–	1213/1253/–	1279	–	908	–	–	–
2	–	–	–	–	1129/1143/–	1151	–221.5	–	–	–	–
3	–	–	–	–	1130/1146/1167	1178	–151.0	–	–	1051/1024	47.7
4	911	1.60	1016	–104	1192/1217/1319	1356	–163.8	897	1.065	–	–
5	–	–	–	–	1117/1138/1184	1195	–253.8	–	–	–	–
6	–	–	–	–	1126/1142/1197	1202	–192.7	–	–	1173/1165 и 1141	51.3
7	889	1.15	1001	–387	1186/1221/1323	1371	–371.7	889	0.309	1223/1206	245.3
8	–	–	–	–	1173/1190/1220	1242	–216.3	–	–	1226/1190	128.8
9	–	–	–	–	1132/1224/1247	1259	–151.3	–	–	1235/1194	110.8

Образцы 1, 4 и 7, кроме основных составляющих (B_2O_3 и CaO), содержали от 1 до 12% Al_2O_3 , что обусловлено частичным растворением алундового тигля в ходе измерения вязкости. Остальные эксперименты по измерению вязкости выполнены в железных тиглях, исключающих окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} и насыщение расплава по Al_2O_3 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одними из важных характеристик оксидных материалов склонных к стеклованию являются параметры термической стабильности. Для количественной оценки этих параметров используют несколько критериев, основанных на характеристических температурах, которые выявляют термическим анализом образцов. При нагреве к ним относятся температуры плавления (T_{onset} – начало плавления, T_{liq1} – экстремум, T_{liq2} – экстремум) образца, а охлаждении – кристаллизации ($T_{кр}$) с экзотермическим эффектом при T_c и стеклования T_s . По площади термических эффектов определены численные значения изменения теплоемкостей (ΔC_p) и энтальпий ($\Delta H_{пл}$, $\Delta H_{кр}$), характеризующих рассматриваемые превращения.

Результаты термического анализа образцов показали (рис. 1), что в ходе нагрева образцов их масса меняется незначительно (до 0.6%). На линии тепловых потоков (ДСК) выявлены эффекты (табл. 2): расстекловывания (девитрификации), “холодной” кристаллизации (экзотермический) и плавления (эндотермический). Фактором стабильности стеклообразного состояния может служить выражение [2]:

$$\Delta T = T_g - T_{c. cr.}, \quad (1)$$

где T_g и $T_{c. cr.}$ – температуры девитрификации и начала “холодной” кристаллизации.

Величина ΔT для образца 1 составила 133 К, что указывает на стабильность стеклообразного состояния. Температура его плавления (T_{onset} – 1233 К, T_{liq} – 1279 К) близка

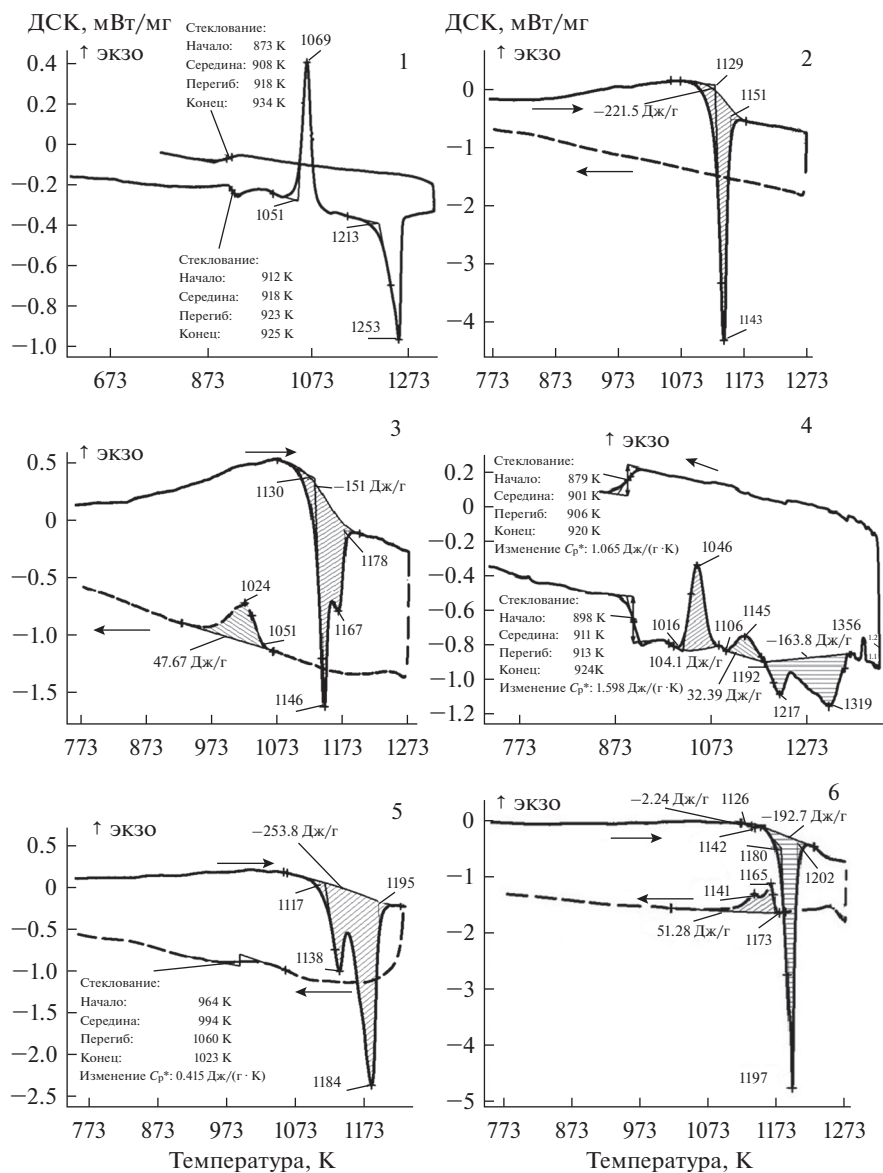


Рис. 1. ДСК кривые при нагреве и охлаждении образцов 1–9 со скоростями 10 (образцы 1, 4, 7) и 20 (образцы 2, 3, 5, 6, 8, 9) К/мин. ДСК кривые при нагреве и охлаждении образцов 1–9 со скоростями 10 (образцы 1, 4, 7) и 20 (образцы 2, 3, 5, 6, 8, 9) К/мин.

к данным, приведенным в работе [8]. При охлаждении образца на кривой ДСК выявлен эффект стеклования при 908 К. Отсутствие эффекта кристаллизации расплава при охлаждении расплава указывает на его стеклообразное состояние.

Аналогичные показатели определены для образца 4: выявлен эффект расстекловывания с началом около 898 К и экстремумом – 911 К, и изменением теплоемкости (ΔC_p) равным 1.60 Дж/(г·К). Экзотермические эффекты при температурах (нача-

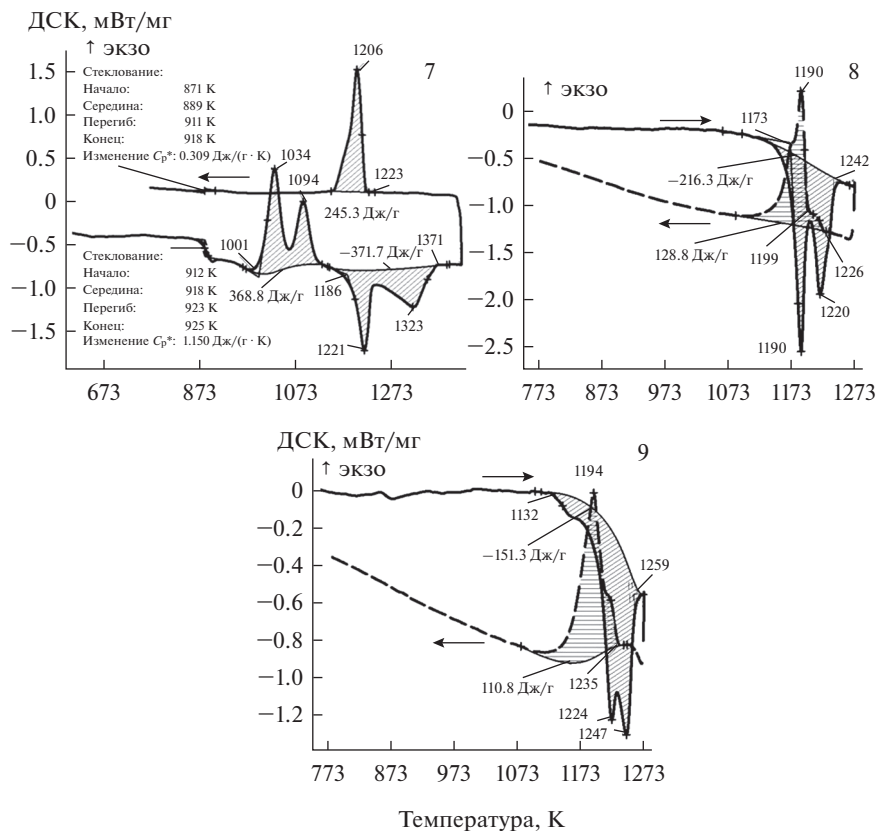


Рис. 1. Окончание

ло/экстремум) 1016/1046 и 1106/1145 К указывают на “холодную” кристаллизацию фаз. Величина ΔT для этого образца равна 105 К, что несколько ниже значения, найденного для образца 1. Совмещенные эндотермические эффекты с началом при 1192 К и максимумами при 1217 и 1319 К обусловлены плавлением сформировавшихся фаз. При охлаждении образца эффекта кристаллизации не выявлено, определен лишь эффект стеклования при 628°С с величиной ΔC_p равной 1.05 Дж/(г · К).

Термическим анализом образца 7 выявлены эффекты, аналогичные предыдущим. По кривой ДСК определены эффекты расстекловывания (889 К), два совмещенных экзотермических – “холодной” кристаллизации с началом около 1002 К и максимумами – 1034 и 1094 К, а также два совмещенных эндотермических – плавления с началом вблизи 1186 К и максимумами – 1221 и 1323 К. Наличие двух экстремумов показывает, что кристаллизация и плавление фаз сдвинуты по температуре. При охлаждении образца на линии ДСК обнаружен эффект кристаллизации расплава при 1223 К. Небольшой эффект стеклования при 889 К указывает на присутствие в охлажденном шлаке, наряду с кристаллами, аморфной составляющей. Полученный результат, вероятно, обусловлен снижением содержания V_2O_5 и повышением – CaO и Al_2O_3 во взятых образцах. Сравнение результатов термического анализа образцов 1, 4 и 7 системы V_2O_5 – CaO – Al_2O_3 показало, что с ростом содержания V_2O_5 , в области исследуемых составов, повышаются значения температур фазовых превращений.

Исходя из данных термического анализа железосодержащих образцов установлено, что они не подвержены процессам расстекловывания и “холодной” кристаллизации. Так на кривой ДСК образца 2 выявлен эффект плавления (начало/экстремум) при 1129/1143 К, с изменением теплоемкости равным 221.5 Дж/г. На кривой охлаждения каких-либо эффектов не выявлено. Кривая ДСК образца 3 имеет двойной экстремум с началом – 1130 К и максимумами – 1146, 1167 К, характеризующий процесс плавления со значением $\Delta H_{\text{пл}}$ равным 151.0 Дж/г. На кривой охлаждения выявлен эффект кристаллизации, соответствующий температуре 1051/1024 К и $\Delta H_{\text{кр}}$ равной –47.7 Дж/г.

Для образца 5 экстремумы экзотермических эффектов отвечают температурам 1138 и 1184 К. Значение $\Delta H_{\text{пл}}$ рассчитано равным 253.8 Дж/г. Плавление образца начинается при 1117 К, что существенно ниже температуры плавления эвтектики системы $\text{V}_2\text{O}_3\text{--CaO}$. Стеклование образца (993.5 К) характеризуется величиной ΔC_p равной 0.415 Дж/(г · К). Образец 6 имеет два экстремума на кривой ДСК: первый – 1126/1142 К характеризуется значением $\Delta H_{\text{пл}}$ равным 2.24 Дж/г, второй – 1180/1197 К имеет $\Delta H_{\text{пл}}$ около 192.7 Дж/г. На кривой охлаждения выявлен пик с двумя максимумами 1165 и 1141 К, значение $\Delta H_{\text{кр}}$ которого составляет –51.3 Дж/г.

Кривая ДСК образца 8 имеет два ярко выраженных эффекта плавления при 1190 и 1220 К, суммарная величина $\Delta H_{\text{пл}}$ которых составляет 216.3 Дж/г. Кристаллизация имеет место в интервале температур 1226/1190 К, характеризуется значением $\Delta H_{\text{кр}}$ равным –128.8 Дж/г. Образец 9, как и предыдущий, имеет два экстремума на кривой ДСК: 1224 и 1247 К со значением $\Delta H_{\text{пл}}$ равным 151.3 Дж/г. При охлаждении образца выявлен эффект вблизи 1194 К с $\Delta H_{\text{кр}}$ равным –110.8 Дж/г.

На ДСК кривых всех образцов (кроме 5) при нагреве выявили эффекты плавления с началом в области температур 1117–1133 К. Температура начала плавления образца 5, имеющего массовые отношения $\text{V}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ и FeO/CaO равные 1.67 и 2.04, составляет 1173 К. Эндотермические эффекты плавления образцов (кроме 2) состоят из двух экстремумов, что указывает на их многофазность. При охлаждении эффекты кристаллизации не выявлены для образцов 2 и 5, содержащих более 30% V_2O_3 , что обусловлено, вероятно, их аморфным состоянием. На кривой ДСК образца 5 выявлен эффект стеклования при 992 К. Образцы 3, 6, 8 и 9 при охлаждении кристаллизуются. В целом, согласно литературным данным [8], температуры плавления системы $\text{V}_2\text{O}_3\text{--FeO}$ ниже, чем $\text{V}_2\text{O}_3\text{--CaO}$, что объясняет снижение температур плавления железосодержащих образцов, рассматриваемой системы.

Как показывают измерения, плотности расплавов $\text{V}_2\text{O}_3\text{--CaO--Al}_2\text{O}_3$ увеличиваются с ростом долей CaO и Al_2O_3 , что свидетельствует об усилении межчастичного взаимодействия в объеме расплава. Происходит изменение структуры, что характерно для боратных расплавов [10]. С ростом температуры плотность образцов снижается. Аналогичная картина имеет место и при добавках FeO (рис. 2), с той лишь разницей, что плотность расплавов системы $\text{V}_2\text{O}_3\text{--CaO--FeO}$ почти в два раза выше, чем $\text{V}_2\text{O}_3\text{--CaO--Al}_2\text{O}_3$.

Межчастичное взаимодействие в объеме расплава сказывается и на его поверхностных свойствах, что проявляется в увеличении поверхностного натяжения (рис. 3). Значения σ кальциевоборатных расплавов системы $\text{V}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ увеличиваются с температурой, так же, как и для чистого V_2O_3 [7]. Температурные зависимости поверхностного натяжения (σ) и плотности (ρ) расплавов $\text{V}_2\text{O}_3\text{--CaO--Al}_2\text{O}_3$ (табл. 3) обобщены уравнениями:

$$\sigma = \sigma_0 + (d\sigma/dT) \cdot T, \quad (2)$$

$$\rho = \rho_0 + (d\rho/dT) \cdot T, \quad (3)$$

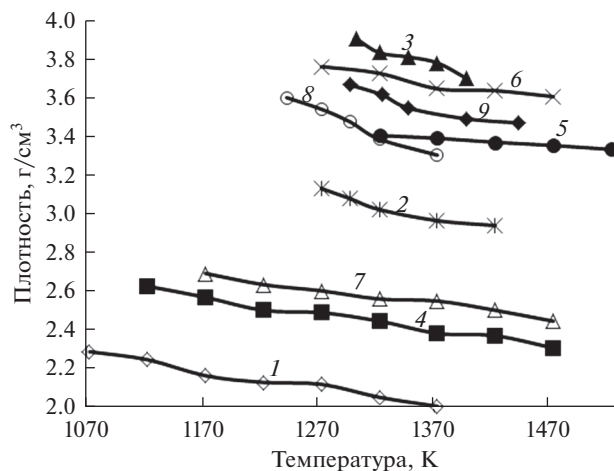


Рис. 2. Изменение плотности (ρ , кг/м³) расплавов системы В₂О₃–СаО–FeO с температурой (нумерация по табл. 1).

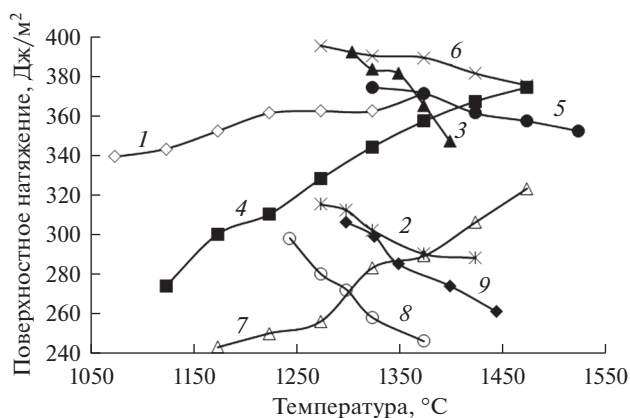


Рис. 3. Изменение поверхностного натяжения (σ , мДж/м²) расплавов системы В₂О₃–СаО–FeO с температурой (нумерация по табл. 1).

где σ_0 и ρ_0 – константы для данного состава расплава, $d\sigma/dT$ и $d\rho/dT$ – температурные коэффициенты.

В отличие от кальциевоборатных, расплавы В₂О₃–СаО–FeO характеризуются уменьшением поверхностного натяжения с ростом температуры. Зависимость σ от содержания FeO не монотонная: первоначально происходит ее уменьшение, а затем – рост.

Изменения вязкости (рис. 4), расплавов системы В₂О₃–СаО–FeO, так же, как и В₂О₃–СаО [15] показали, что в координатах $\ln\eta-1/T$ можно выделить три участка. Первые из них соответствуют высоко- ($T_{\max}-T_1$) и низкотемпературной (T_1-T_2) областям, в которых расплавы обладают свойствами ньютоновских жидкостей, а измене-

Таблица 3. Температурные коэффициенты плотности и поверхностного натяжения расплавов B_2O_3 –CaO–FeO

Образец	$d\rho/dT$, кг/(м ³ ·К)	ρ_0 , кг/м ³	R^2	ρ_{1373} , кг/м ³	$d\sigma/dT$, мДж/(м ² ·К)	σ_0 , мДж/м ²	R^2	σ_{1373} , мДж/м ²
1	–0.912	3256	0.975	2004	0.103	231	0.931	372
2	–1.264	4714	0.929	2979	–0.197	566	0.926	296
3	–1.904	6370	0.946	3755	–0.452	984	0.933	364
4	–0.862	3577	0.983	2393	0.284	–36	0.978	354
5	–0.361	3880	0.997	3384	–0.116	529	0.972	370
6	–0.799	4769	0.936	3670	–0.098	522	0.953	387
7	–0.756	3566	0.978	2528	0.275	–84	0.972	293
8	–2.375	6549	0.985	3288	–0.398	790	0.968	244
9	–1.358	5404	0.916	3539	–0.311	710	0.979	283

Таблица 4. Коэффициенты уравнения (4) для расплавов системы B_2O_3 –CaO–FeO– Al_2O_3 на участках I и II

Образец	Участок I ($T_{\max}-T_1$)				Участок II (T_1-T_2)			
	T_1 , К	$(E_\eta/R) \cdot 10^{-4}$, К	A	R^2	T_2 , К	$(E_\eta/R) \cdot 10^{-4}$, К	A	R^2
1	1589	0.16	–1.74	0.847	1265	0.96	–6.78	0.995
2	1519	0.49	–5.58	0.900	1193	0.75	–7.30	0.991
3	1415	0.94	–8.14	0.989	1271	1.92	–15.19	0.995
4	1605	0.21	–3.38	0.644	1397	0.72	–6.53	0.968
5	1473	0.35	–4.51	0.951	1205	0.99	–8.87	0.995
6	1395	0.94	–8.14	0.989	1260	1.91	–15.60	0.996
7	1639	0.86	–8.48	0.398	1414	1.11	–9.70	0.972
8	1519	0.48	–5.42	0.940	1303	2.03	–15.66	0.984
9	1529	1.00	–9.09	0.950	1473	2.43	–18.44	0.949

ние их вязкости с температурой с высокой точностью может быть описано уравнением Френкеля–Андрате [13]:

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

Излом значений $\ln \eta$ на графике между первым (высокотемпературным – I) и вторым (низкотемпературным – II) участками при температуре – T_1 связан со сменой механизма переноса и изменением размера единиц вязкого течения. Это приводит к тому, что энергии активаций E_η на этих участках отличаются в несколько раз.

На третьем (III) участке величины вязкости расплавов измерены в интервале температур от T_2 до T_{\min} . Значения T_{\min} соответствуют пределу измерения вязкости использованным способом и характеризуются максимальными величинами η равными 12.3 Па · с. Вязкость систем в этой области не подчиняется уравнению Френкеля–Андрате.

Если при охлаждении расплава единицы вязкого течения представляют собой сложные полимерные комплексы, на размеры которых влияет температура, энергия активации вязкого течения в этом случае уменьшается, поскольку происходит про-

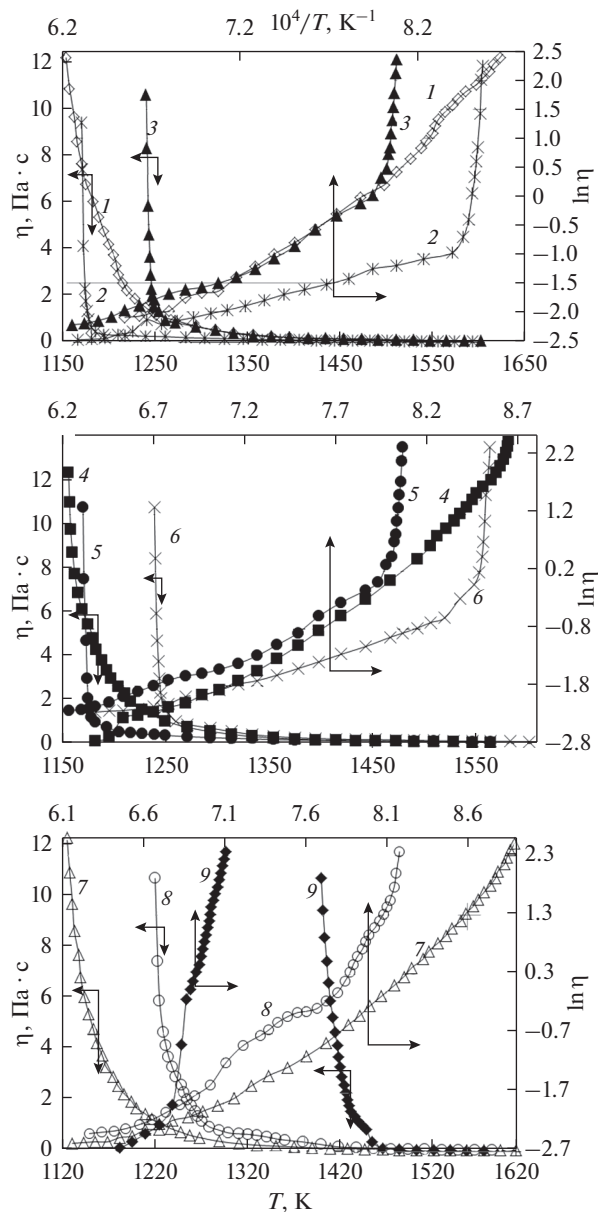


Рис. 4. Политермы вязкости расплавов B_2O_3 -CaO-FeO (нумерация по табл. 1).

цесс ассоциации-диссоциации оксидных группировок. Изменение вязкости с температурой можно описать уравнением [19]:

$$\ln \eta = A + E_{\eta}^0 / RT^2. \quad (5)$$

Вид кривых в координатах $\ln \eta - 1/RT^2$ зависит от состава расплава. В боратной системе CaO- B_2O_3 (образцы 1 и 4) зависимости изменения вязкости расплавов в коор-

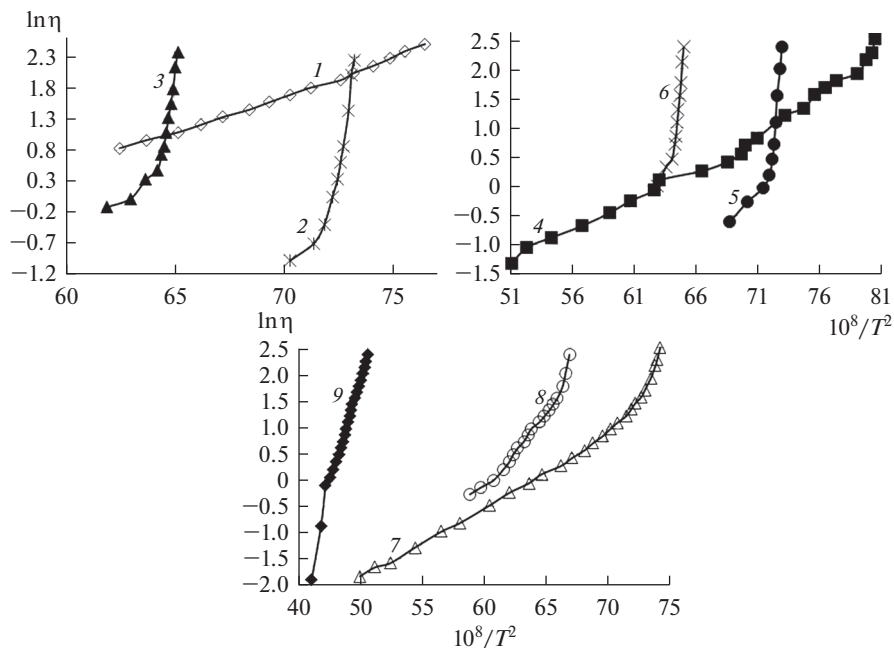


Рис. 5. Изменение вязкости расплавов B_2O_3 –CaO–FeO в интервале температур T_2 – T_{\min} (участок III) в координатах $\ln \eta$ – $10^8/T^2$.

динах $\ln \eta$ – $1/T^2$ (участок III) имеют линейный вид (рис. 5) во всем рассмотренном интервале температур. В образце 7 линейная зависимость наблюдается до температуры близкой к 1228 К. Далее имеет место резкое увеличение значений $\ln \eta$, что указывает на начало процесса кристаллизации, т.е. происходит образование гетерогенного расплава в низкотемпературной области, подтверждающееся данными, полученными при изучении термических свойств образцов.

Таким образом, для вязкости расплавов системы B_2O_3 –CaO в области температур выше ликвидуса, в координатах $\ln \eta$ – $1/T$ характерны линейные высоко- и низкотемпературные участки. Величины энергий активации вязкого течения в этих областях существенно отличаются. Ниже температуры ликвидуса имеет место нелинейное изменение вязкости в координатах $\ln \eta$ – $1/T$, что связано с полимеризацией расплава. Повышение температуры ведет к распаду полимерной сетки бороксольных колец, увеличению количества структурных треугольников BO_3 , при преимущественно статистическом их распределении, и последующему их разукрупнению. В связи с изменением структуры расплава меняются размеры единиц вязкого течения [9].

Для расплавов систем B_2O_3 –CaO–FeO на участке III полимеризация расплава (линейная зависимость) отсутствует. Происходит кристаллизация расплава в интервале 1051–1235 К. Для расплавов с долей FeO (более 59%), кристаллизация протекает в области повышенных температурах в сравнении с содержащими 43.2–54.0% FeO.

ВЫВОДЫ

Получены новые данные о термических и структурно-чувствительных свойствах расплавов систем B_2O_3 –CaO– Al_2O_3 и B_2O_3 –CaO–FeO в широком температурном ин-

тервале. 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 жидкостей. Охлаждение приводит к полимеризации и стеклованию расплавов или их кристаллизации, что характерно для образцов с повышенной долей FeO. Данные термического анализа образцов позволили установить температуры стеклования и кристаллизации изученных расплавов.

Полученные результаты полезны для обоснования состава оксидных расплавов используемых при рафинировании металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № 18-29-24093мк.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бобкова Н.М. Боратные стекла как основа легкоплавких малосвинцовых глазурей, флюсов и припоев // Известия Национальной академии наук Беларуси. Сер. химических наук. 2002. № 4. С. 14–17.
2. Пастухов Э.А., Денисов В.М., Бахвалов С.Г. Физико-химические свойства флюсов, используемых для выращивания монокристаллов разлагающихся полупроводниковых соединений // В сб. Физическая химия и технология в металлургии. Екатеринбург: УрО РАН. 1996. С. 176–183.
3. Оганесян Р.М., Князян Н.Б., Костанян К.А. Стекла и стеклокристаллические материалы на основе алюмоборатов // Химический журн. Армении. 2007. 60. № 4. С. 648–663.
4. Белоусов А.А., Селиванов Е.Н., Беляев В.В., Литовских С.Н. Применение борсодержащих флюсов для повышения качества черновой меди // Цветная металлургия. 2003. № 10. С. 13–17.
5. 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.
6. Бубнова Р.С., Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов. СПб.: Наука, 2008.
7. Денисов В.М., Белоусова Н.В., Истомин С.А., Бахвалов С.Г., Пастухов Э.А. Строение и свойства расплавленных оксидов. Екатеринбург: УрО РАН, 1999.
8. Slag Atlas. 2nd Edition. Edited by Verien Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh).-Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmdH. 1995.
9. Vusikhis A.S., Selivanov E.N., Dmitriev A.N., Chentsov V.P., Ryabov V.V. // Defect and Diffusion Forum. 2020. 400. P. 186–192.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.400.186>
10. Князян Н.Б. Особенности строения боратных и алюмоборатных стекол // Химический журн. Армении. 2001. 54. № 1–2. С. 36–46.
11. Михайлов Г.Г., Макровец Л.А., Смирнов Л.А. Термодинамическое моделирование фазовых равновесий в оксидных системах, содержащих В₂O₃ // Вестник ЮУрГУ. Сер. “Металлургия”. 2014. 14. № 4. С. 11–16.
12. Chong J., Shen Y., Yang P., Tian J., Zhang W., Tang X. and Du X. // Materials. 2020. 13. № 5. P. 1214–1225.
<https://doi.org/10.3390/ma13051214>
13. Селиванов Е.Н., Тюшняков С.Н. Влияние степени окисленности железа на вязкость расплавов FeO_x-CaO // Металлы. 2013. № 5. С. 18–23.
14. Seetharaman S., Mukai K., Du Sichen Viscosities of slags – an overview. VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts. The South African Institute of Mining and Metallurgy, 2004. P. 31–41.
15. Истомин С.А., Рябов В.В., Хохряков А.А., Иванов А.В., Корчемкина Н.В. Вязкость натриевооборотных расплавов, содержащих механоактивированные оксиды тяжелых лантанидов // Расплавы. 2016. № 6. С. 476–482.
16. Иванов А.В., Рябов В.В. Вязкость натриевооборотных расплавов, содержащих механоактивированные оксиды самария, европия, эрбия и тулия // Расплавы. 2020. № 4. С. 393–398.
17. Вусихис А.С., Ченцов В.П., Кудинов Д.З., Леонтьев Л.И., Селиванов Е.Н. Формирование металлической фазы при барботаже газом-восстановителем многокомпонентного оксидного расплава. Сообщение 2. Плотность и поверхностные свойства / Известия ВУЗов Черная металлургия. 2017. 60. № 1. С. 48–53.
18. NETZSCH Proteus Software. Thermal Analysis. Version 4.8.3.

19. Гуляев Ю.А. Физико-химические основы технологии стекла. Владимир: Транзит-ИКС, 2008.

STRUCTURE-SENSITIVE PROPERTIES OF MELTS OF THE B_2O_3 –CaO–FeO SYSTEM

E. N. Selivanov¹, A. S. Vusikhis¹, S. V. Sergeeva¹, R. I. Gulyaeva¹,
V. P. Chentsov¹, V. V. Ryabov¹

¹*Institute of Metallurgy of the UB RAS, Ekaterinburg, 620016 Russia*

Boron oxide-based systems are used in the manufacture of glass, glassware, ceramics and various fluxes for refining metals in pyrometallurgical units for ferrous and non-ferrous metallurgy, as well as in the modelling of various metallurgical processes. The results of measurements of the viscosity, density and surface tension of the melts of the B_2O_3 –CaO system are given in the work, with the ratio B_2O_3 /CaO varying between 1.6–3.2, with the additives FeO (up to 67%) in a wide temperature range, as well as the thermal parameters of the solid samples during heating and cooling. Vibration viscosimetry is used to measure the viscosity of the melt, and the density and surface tension of the drop is used to measure the viscosity of the melt. It has been found that the temperature intervals (T_{\max} – T_1) and (T_1 – T_2) corresponding to the high and low temperature homogeneity zones of the melt logarithm of viscosity in the coordinates $\ln \eta - 1/T$ and $\ln \alpha - 1/T$ change linearly at these sites, and the activation energies of the viscous current have been determined. In the temperature range (T_2 – T_{\min}) the areas of glazing of the melts B_2O_3 –CaO, as well as crystallization, have been identified, in addition to FeO. The coefficients of equations describing changes in surface tension and density with temperature are determined. The thermal analysis of the samples was performed on the Netzsch STA 449C Jupiter instrument designed for combined thermal and differential scanning calorimetry. The data obtained made it possible to establish the glazing and crystallization temperatures of the melts studied. The data obtained are useful for validation of melt composition for refining metals in pyrometallurgical units.

Keywords: oxide melt, borate glasses, viscosity, density, surface tension, structure, thermal analysis

REFERENCES

1. Bobkova N.M. Boratnye stekla kak osnova legkoplavkikh malosvincovykh glazurej, flyusov i pripoev [Borate glasses as a basis for low-melting low-lead glazes, fluxes and solders] // *Izvestiya Nacional'noj akademii nauk Belarusii. Seriya himicheskikh nauk*. 2002. № 4. P. 14–17. [In Russian].
2. Pastuhov E.A., Denisov V.M., Bahvalov S.G. Fiziko-himicheskie svojstva flyusov, ispol'zuemyh dlya vyrashchivaniya monokristallov razlagayushchih poluprovodnikovyh soedinenij [Physico-chemical properties of fluxes used for growing single crystals of decomposing semiconductor compounds] // *V sb. Fizicheskaya himiya i tekhnologiya v metallurgii*. Ekaterinburg: UrO RAN. 1996. P. 176–183. [In Russian].
3. Oganessian R.M., Knyazyan N.B., Kostanyan K.A. Stekla i steklokristallicheskie materialy na osnove alyumoboratorov [Glasses and glass-crystalline materials based on aluminoborates] // *Himicheskij zhurnal Armenii*. 2007. **60**. № 4. P. 648–663. [In Russian].
4. Belousov A.A., Selivanov E.N., Belyaev V.V., Litovskih S.N. Primenenie borsoderzhashchih flyusov dlya povysheniya kachestva chernovoj medi [The use of boron fluxes to improve the quality of blister copper] // *Cvetnaya metallurgiya*. 2003. № 10. P. 13–17. [In Russian].
5. Kim A.S., Akberdin A.A., Sultangaziev R.B., Kireeva G.M. Ocenka effektivnosti ispol'zovaniya vysokoosnovnyh borsoderzhashchih shlakov pri vyplavke ekonomnolegirovannyh borsoderzhashchih stalej [Evaluation of the efficiency of using highly basic boron-containing slags in the smelting of economically alloyed boron-containing steels] // *Metallurg*. 2018. № 1. P. 40–44. [In Russian].
6. Bubnova R.S., Filatov S.K. Vysokotemperaturnaya kristallohimiya boratov i borosilikatov [High-temperature crystal chemistry of borates and borosilicates]. SPb.: Nauka, 2008. [In Russian].
7. Denisov V.M., Belousova N.V., Istomin S.A., Bahvalov S.G., Pastuhov E.A. Stroenie i svojstva rasplavlennykh oksidov [Structure and properties of molten oxides]. Ekaterinburg: UrO RAN, 1999. [In Russian].

8. Slag Atlas. 2nd Edition. Edited by Verien Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh).-Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmdH. 1995.
9. Vusikhis A.S., Selivanov E.N., Dmitriev A.N., Chentsov V.P., Ryabov V.V. // Defect and Diffusion Forum. 2020. **400**. P. 186–192.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.400.186>
10. Knyazyan N.B. Osobennosti stroeniya boratnyh i alyumoboratnyh stekol [Features of the structure of borate and aluminum borate glasses] // Himicheskij zhurnal Armenii. 2001. **54**. № 1–2. P. 36–46. [In Russian].
11. Mihajlov G.G., Makrovec L.A., Smirnov L.A. Termodinamicheskoe modelirovanie fazovyh ravnovesij v oksidnyh sistemah, sodержashchih B_2O_3 [Thermodynamic modeling of phase equilibria in oxide systems containing B_2O_3] // Vestnik YUUrGU. Ser. “Metallurgiya”. 2014. **14**. № 4. P. 11–16. [In Russian].
12. Chong J., Shen Y., Yang P., Tian J., Zhang W., Tang X. and Du X. // Materials. 2020. 13. № 5. P. 1214–1225.
<https://doi.org/10.3390/ma13051214>
13. Selivanov E.N., Tyushnyakov S.N. Vliyanie stepeni oksislennosti zheleza na vyazkost' rasplavov FeO_x –CaO [Influence of the oxidation state of iron on the viscosity of FeO_x –CaO melts] // Metallurgy. 2013. № 5. P. 18–23. [In Russian].
14. Seetharaman S., Mukai K., and Du Sichen Viscosities of slags – an overview. VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy, 2004. P. 31–41.
15. Istomin S.A., Ryabov V.V., Hohryakov A.A., Ivanov A.V., Korchemkina N.V. Vyazkost' natrievoboratnyh rasplavov, sodержashchih mekhanoaktivirovannye oksidy tyazhelyh lantanidov [Viscosity of sodium borate melts containing mechanically activated oxides of heavy lanthanides] // Rasplavy. 2016. № 6. P. 476–482. [In Russian].
16. Ivanov A.V., Ryabov V.V. Vyazkost' natrievoboratnyh rasplavov, sodержashchih mekhanoaktivirovannye oksidy samariya, evropiya, erbiya i tuliya [Viscosity of sodium borate melts containing mechanically activated oxides of samarium, europium, erbium, and thulium] // Rasplavy. 2020. № 4. P. 393–398. [In Russian].
17. Vusikhis A.S., Chencov V.P., Kudinov D.Z., Leont'ev L.I., Selivanov E.N. Formirovanie metallicheskoj fazy pri barbotazhe gazom-vosstanovitelem mnogokomponentnogo oksidnogo rasplava. Soobshchenie 2. Plotnost' i poverhnostnye svoystva [Formation of a metal phase during bubbling of a multicomponent oxide melt with a reducing gas. Message 2. Density and surface properties] // Izvestiya VUZov Chernaya metallurgiya. 2017. **60**. № 1. P. 48–53. [In Russian].
18. NETZSCH Proteus Software. Thermal Analysis. Version 4.8.3.
19. Guloyan Yu.A. Fiziko-himicheskie osnovy tekhnologii stekla [Physicochemical fundamentals of glass technology]. Vladimir: Tranzit-IKS, 2008. [In Russian].