

УДК 532.13-539.551

## ВЯЗКОСТЬ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ $B_2O_3$ –CaO–FeO

© 2021 г. А. С. Вусихис<sup>а</sup>, \*, Е. Н. Селиванов<sup>а</sup>, В. В. Рябов<sup>а</sup>, В. П. Ченцов<sup>а</sup><sup>а</sup>Институт металлургии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: vas58@mail.ru

Поступила в редакцию 18.08.2020 г.

После доработки 15.10.2020 г.

Принята к публикации 28.11.2020 г.

Системы на основе оксида бора используются для рафинирования металлов в пирометаллургических агрегатах, а также при моделировании различных металлургических процессов. Цель работы состоит в определении вязкости и электропроводности расплавов системы  $B_2O_3$ –CaO–FeO в зависимости от состава и температуры. В представленной работе приведены результаты измерений вязкости и электропроводности систем  $B_2O_3$ –CaO при соотношениях  $B_2O_3$ /CaO равных 3.0, 1.86 и 1.22 с добавками FeO (до 20%) в широком интервале температур области стеклообразования. Для измерения вязкости использован метод вибрационной вискозиметрии, электропроводности – контактный метод с использованием моста переменного тока. Установлены зависимости вязкости и электропроводности в интервале температур 1100–1750 К. Показано, что с увеличением температуры вязкость ( $\eta$ ) расплавов снижается, а электропроводность ( $\sigma$ ) – увеличивается. Обнаружено, что в интервалах температур ( $T_{\max}-T_1$ ) и ( $T_1-T_2$ ), соответствующих высоко- и низкотемпературным зонам гомогенного расплава, вязкость и электропроводность в координатах  $\ln\eta-1/T$  и  $\ln\sigma-1/T$  имеют линейную зависимость. Определены энергии активации вязкого течения ( $E_\eta$ ) и электропроводности ( $E_\sigma$ ). В высокотемпературной области энергии активации вязкого течения расплавов меняются от 13 до 103 кДж/моль, а с понижением температуры от 59.7 до 185 кДж/моль. Сопоставление значений  $E_\eta$  и  $E_\sigma$  показало, что их отношение не является постоянной величиной. Это свидетельствует о различии группировок, отвечающих за вязкое течение и электропроводность. В интервале температур ( $T_2-T_{\min}$ ) показано наличие участка с нелинейной зависимостью, на котором происходит стеклование во всем интервале изменений ( $B_2O_3$ /CaO равно 3.0), стеклование имеет место до температур около 1150 К ( $B_2O_3$ /CaO равно 1.86) с последующим образованием кристаллитов, а также с частичной кристаллизацией расплава в интервале температур измерений ( $B_2O_3$ /CaO равно 1.22). Полученные результаты использовали при описании структуры боратных расплавов. Кроме того, полученные сведения полезны для обоснования составов расплавов, используемых при рафинировании металлов в пирометаллургических агрегатах.

*Ключевые слова:* оксидный расплав, боратные стекла, вязкость, электропроводность, структура

DOI: 10.31857/S0235010621020109

### ВВЕДЕНИЕ

Добавки оксида бора широко используют для улучшения свойств стекол, глазурей и керамик, применяют в качестве флюсов при выращивании монокристаллов оксидных соединений [1, 2], а также в процессах черной [3] и цветной [4] металлургии.

К настоящему времени достаточно подробно изучены строение и свойства стеклообразного и жидкого оксида бора, а также боратных стекол и расплавов, модификаторами в которых выступают щелочные и редкоземельные металлы [5–13]. Бор может образовывать [14] только три ковалентные связи с ожидаемой тригональной ( $\text{BO}_3$ ) геометрией, образуя треугольники, в каждой из вершин которых находится по атому кислорода, а в центре атом бора. В связи с этим в стеклообразном и расплавленном борном ангидриде борокислородные треугольники  $\text{BO}_3$ , соединяясь по три вершинами через атомы кислорода, образуют борокислородные кольца: левый атом кислорода, лежащий в вершине основания верхнего треугольника, одновременно находится в вершине нижнего левого треугольника, а правый атом кислорода – в вершине правого, нижние треугольники имеют один и тот же атом кислорода в основании. Непрерывные двумерные цепи из треугольников  $(\text{BO}_3)_3$ – и борокислородных колец  $(\text{BO}_3)_3$  образуют плоские сетки, связанные между собой слабыми Ван-дер-Ваальсовыми силами.

Вязкость ( $\eta$ ) расплавленного оксида бора при температурах 1200–1600 К меняется от 10 до 2 Па · с. Снижение вязкости при увеличении температуры связано с разупорядочением структурных единиц расплавленного борного ангидрида, с увеличением свободного объема расплава, с ослаблением взаимодействия между структурными единицами. В координатах  $\ln \eta - 1/T$  имеет место линейная зависимость, исходя из которой энергия активации составляет 62.0 кДж/моль, борокислородные кольца являются единицами вязкого течения [11]. Электропроводность в координатах  $\ln \sigma - 1/T$  изменяется нелинейно, что является свидетельством структурной перестройки расплава при изменении температуры, связанной с распадом крупных боратных группировок, увеличением доли анионов типа  $\text{BO}_2^-$  и  $\text{BO}_3$ . Электропроводность расплавленного оксида бора в диапазоне температур 1400–1650 К составляет  $(1.23-3.22) \cdot 10^{-6} \cdot \text{Om}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  [8].

Введение в боратные расплавы оксидов щелочных металлов приводит к существенному изменению структуры, обусловленному появлением четырехкоординированного бора [6]. В связи с этим, в структуре кроме борокислородных колец, появляются диборатные, триборатные, пентаборатные группировки, в которых атом бора окружен как тремя, так и четырьмя атомами кислорода. В результате образуется смешанная структура, в которой плоские  $\text{BO}_3$ -треугольники чередуются с трехмерными  $\text{BO}_4$ -тетраэдрами, предрасположенность которых к полимеризации ведет к стеклообразованию при охлаждении. Этим обеспечивается частичная химическая “сшивка” плоскостей, что увеличивает общую связанность структуры [5, 9, 10]. Аналогичные закономерности выявлены для расплавов боратов двухвалентных элементов [12, 13].

Ранее [13] проведены измерения вязкости, электропроводности, поверхностного натяжения и плотности расплавов системы  $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ , при соотношениях  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{CaO}$  в пределах 1.2–3.0. Рассчитаны энергии активации вязкого течения и электропроводности, оценен размер структурных единиц, приведены корреляционные уравнения, связывающие физико-химические свойства с температурой. Радиусы ( $r$ ) единиц вязкого течения в расплавах  $\text{B}_2\text{O}_3-\text{CaO}$  определены по уравнению

$$E_\eta/N_A = 4\pi r^2 \sigma, \quad (1)$$

где  $E_\eta/N_A$  – величина энергии активации вязкого течения, пересчитанная на одну частицу;  $\sigma$  – поверхностное натяжение расплава;  $N_A$  – число Авогадро.

В низкотемпературной области гомогенного расплава значения  $r$  составили  $1.57 \cdot 10^{-10}$ – $2.06 \cdot 10^{-10}$  м, где большие величины относятся к расплавам с повышенным содержанием  $\text{CaO}$ . Рассчитанные значения  $r$  близки к размерам группировок  $\text{BO}_3$ , а различия, вероятно, связаны с образованием группировок типа  $\text{Ca}-\text{B}-\text{O}$ . В высокотемпературной области значения  $r$  расплавов  $\text{B}_2\text{O}_3-\text{CaO}$  не превышают  $10^{-10}$  м.

**Таблица 1.** Составы исходных образцов (мас. %)

Образец	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	75.0	71.2	67.5	63.	60.0	65.0	61.8	58.5	55.2	52.0	55.0	52.2	49.5	46.8	44.0
CaO	25.0	23.8	22.5	21.3	20.0	35.0	33.2	31.5	29.8	28.0	45.0	42.8	40.5	38.2	36.0
FeO	0.0	5.0	10.0	15.0	20.0	0.0	5.0	10.0	15.0	20.0	0.0	5.0	10.0	15.0	20.0

Литературных сведений о физико-химических свойствах расплавов V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CaO–FeO не выявлено, хотя именно железосодержащие оксидные расплавы представляют интерес для процессов рафинирования цветных металлов [15, 16].

Цель работы состоит в определении вязкости и электропроводности расплавов системы V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CaO–FeO и их зависимость от состава и температуры.

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для определения вязкости использован метод вибрационной вискозиметрии [17, 18] с измерением температуры расплава платино-платинородиевой термопарой. Измерительный шуп изготовлен из платины, для исключения его взаимодействия с расплавом. Измерение электропроводности осуществлено контактным методом с использованием моста переменного тока на частоте 5 кГц [19]. Измерения проводили в интервале температур 1100–1750 К при охлаждении расплава со скоростью 7–10 К/мин. Прекурсоры образцов готовили сплавлением прокаленных V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CaO. После охлаждения их измельчали, смешивали с необходимым количеством FeO, помещали в тигель, нагревали до 1700 К и проводили измерения. Составы образцов изменяли в широких пределах (табл. 1): соотношение V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO от 1.2 до 3.0, а содержание FeO – до 20%.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

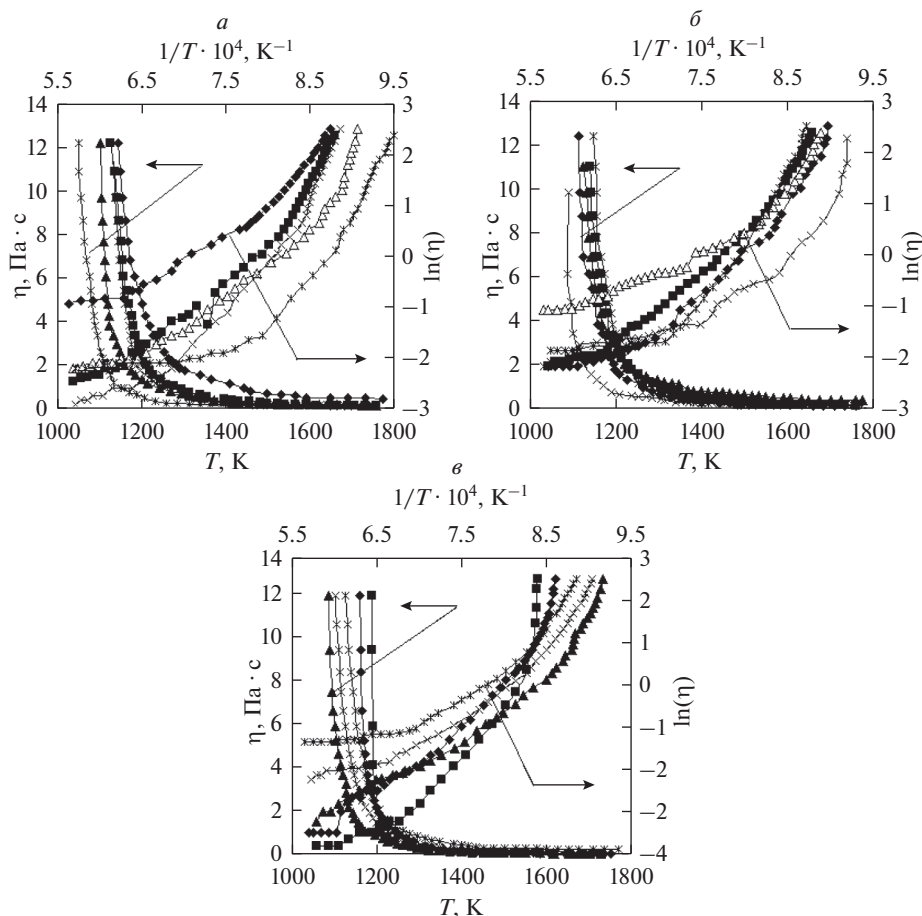
В ходе экспериментов получены данные о влиянии на вязкость (рис. 1) и электропроводность (рис. 2) расплавов системы V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CaO–FeO их составов и температуры. Показано, что с увеличением температуры вязкость ( $\eta$ ) V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CaO–FeO снижается, а электропроводность ( $\kappa$ ) – увеличивается. Причиной вязкого течения является наличие градиента скорости между движущимися слоями жидкости. Снижение вязкости с ростом температуры связано с разупорядочением структурных единиц, ослаблением взаимодействия между ними, увеличением свободного объема расплава. Уменьшение вязкости способствует росту подвижности ионов в расплаве.

Общее выражение для оценки электропроводности имеет вид [12]

$$\kappa = e \cdot n \cdot u, \quad (2)$$

где  $e$  – заряд электрона,  $n$  и  $u$  – соответственно число носителей тока и их подвижность.

При постоянных температурах в области гомогенных расплавов в системе с V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO равном 3.0 добавка оксида железа приводит к снижению вязкости (рис. 3) и повышению электропроводности (рис. 4). Однако, эта зависимость немонотонная. При содержании FeO ( $C_{\text{FeO}}$ ) равном 10% выявлен максимум на кривых вязкости и электропроводности. В системе с V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO около 1.86, добавка оксида железа приводит к максимуму на кривой вязкости в районе значений  $C_{\text{FeO}}$  около 5%, но минимуму электропроводности. Минимуму на кривой вязкости при 15% FeO соответствует максимум электропроводности. В системе с соотношением V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO равным 1.22 добавка оксида железа приводит к снижению вязкости в интервале значений  $C_{\text{FeO}}$  в преде-



**Рис. 1.** Изменение вязкости в зависимости от температуры для расплавов  $B_2O_3-CaO-FeO$ , имеющих соотношения  $B_2O_3/CaO$  равное 3.0 (а), 1.86 (б), 1.22 (в) и содержание  $FeO$ , %: 0 (◆), 5 (■), 10 (▲), 15 (×) и 20 (✱).

лах 5–10%, с последующим ее повышением. На кривых электропроводности выявлено ее повышение при значениях  $C_{FeO}$  около 10%.

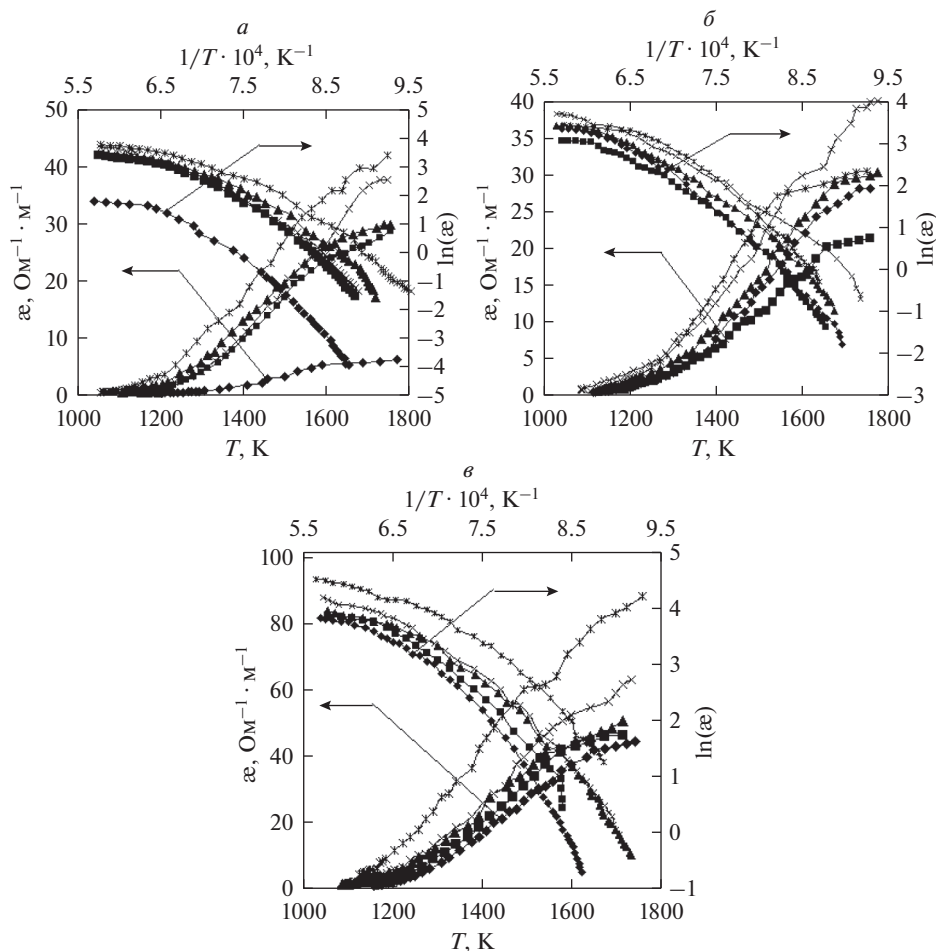
В ходе обработки полученных данных установлены зависимости, связывающие вязкость и электропроводность расплавов с температурой и составом, выраженные общим уравнением, коэффициенты пропорциональности которого представлены в табл. 2:

$$\ln(a) = b + cC_{FeO} + dC_{FeO}^2 + eT + fT^2. \tag{3}$$

Для всех стеклообразующих жидкостей в широком температурном интервале зависимость вязкости от температуры можно выразить уравнением [20]:

$$\ln(\eta) = A + E_{\eta}\{T\}/RT, \tag{4}$$

где  $E_{\eta}\{T\} = E_{\eta}^0/T^{(n-1)}$  – энергия активации вязкости, меняющаяся в зависимости от температуры и включающая энергию барьера, необходимую для перескока частиц из



**Рис. 2.** Изменение электропроводности в зависимости от температуры для расплавов  $B_2O_3-CaO-FeO$ , имеющих соотношения  $B_2O_3/CaO$  равные 3.0 (а), 1.86 (б), 1.22 (е) и содержание  $FeO$ , %: 0 (◆), 5 (■), 10 (▲), 15 (×) и 20 (✱).

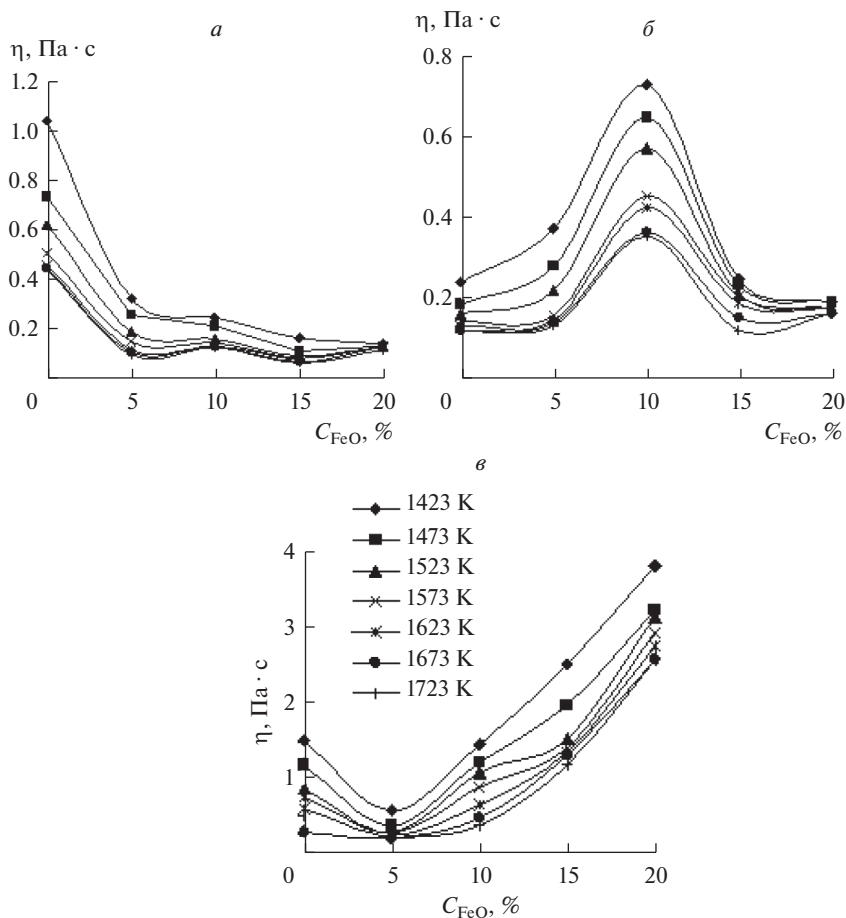
одного положения в другое и энергию разрушения структурных единиц полимерной природы;  $A$ ,  $E_\eta^0$ ,  $n$  – коэффициенты, определяемые экспериментально;  $T$  – температура расплава, К;  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж · К<sup>-1</sup> · моль<sup>-1</sup>.

В области высоких температур это уравнение линейно, совпадает с уравнением Френкеля–Андрэде [7] и имеет вид

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

Уравнение справедливо для интервала температур, в котором структурная единица вязкого течения остается постоянной, поэтому энергия активации не зависит от температуры.

В интервале стеклования единицы вязкого течения представляют собой сложные полимерные комплексы, на размеры которых влияет температура, поэтому вязкость



**Рис. 3.** Изменения вязкости расплавов  $B_2O_3$ – $CaO$ – $FeO$  в зависимости от содержания  $FeO$  и температуры при  $B_2O_3/CaO$  равном 3.0 (а), 1.86 (б) и 1.22 (е).

рассматриваемой системы не подчиняется уравнению Френкеля–Андрате. Энергия активации вязкого течения здесь зависит от температуры, поэтому с ее снижением  $E_{\eta}\{T\}$  уменьшается, поскольку происходит процесс ассоциации–диссоциации оксид-

**Таблица 2.** Коэффициенты пропорциональности уравнения (3)

$B_2O_3/CaO$		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$d \cdot 10^3$	<i>e</i>	$f \cdot 10^5$	$R^2$
3.0	$\eta$	38.2	–0.13	2.60	–0.05	1.47	0.927	
	$\alpha$	–41.6	0.28	–8.37	0.05	–1.57	0.945	
1.87	$\eta$	34.1	0.08	–4.25	–0.04	1.34	0.869	
	$\alpha$	–31.2	0.04	1.29	0.04	–1.18	0.967	
1.22	$\eta$	41.5	–0.09	7.37	–0.05	1.62	0.912	
	$\alpha$	–30.7	0.03	1.16	0.04	–1.24	0.970	

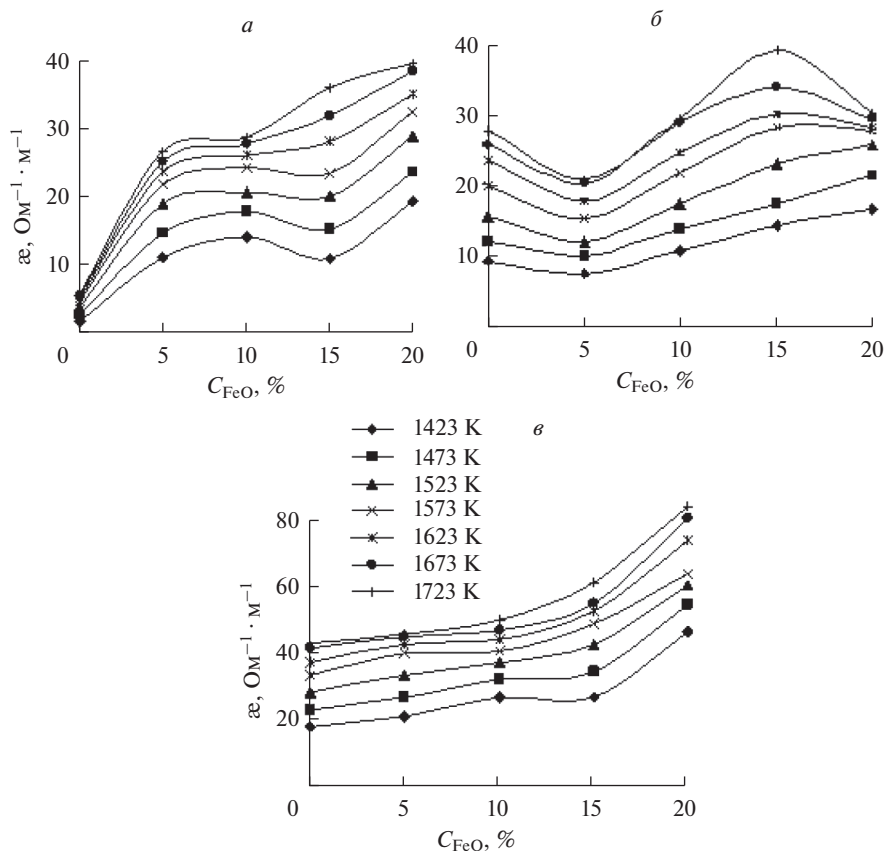


Рис. 4. Изменения электропроводности расплавов  $\text{B}_2\text{O}_3\text{--CaO--FeO}$  в зависимости от содержания FeO и температуры при  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{CaO}$  равном 3.0 (а), 1.86 (б), 1.22 (в).

ных группировок. Изменение вязкости с температурой вблизи ликвидуса с высокой точностью может быть описано уравнением [20]:

$$\ln(\eta) = A + E_{\eta}^0 / RT^2. \quad (6)$$

На линиях, описывающих изменения вязкости в координатах  $\ln(\eta) - 1/T$ , можно выделить три участка. На первом ( $T_{\text{max}} - T_1$ ) и втором ( $T_1 - T_2$ ) участках зависимость линейна и соответствует уравнению (5), коэффициенты которого представлены в табл. 3. Излом между ними ( $T_1$ ) связан со сменой механизма переноса и изменением размера единиц вязкого течения [13]. Это приводит к тому, что энергии активаций  $E_{\eta}$  на этих участках имеют разные величины.

На третьем участке вязкость определена в интервале температур от  $T_2$  до  $T_{\text{min}}$  ( $T_{\text{min}}$  – предельная температура измерения вязкости расплавов методом вибрационной вискозиметрии, при которой она составляет около  $12.3 \text{ Па} \cdot \text{с}$ ). В этом интервале изменения вязкости описаны уравнением (6). Вид кривых третьего участка зависит от состава расплава. Стеклообразование в боратной системе  $\text{CaO--B}_2\text{O}_3$  происходит при содержании в ней CaO в пределах 25–45% [21], что в мольных долях составляет 0.26–0.47.

Таблица 3. Коэффициенты уравнения (4) для гомогенного расплава

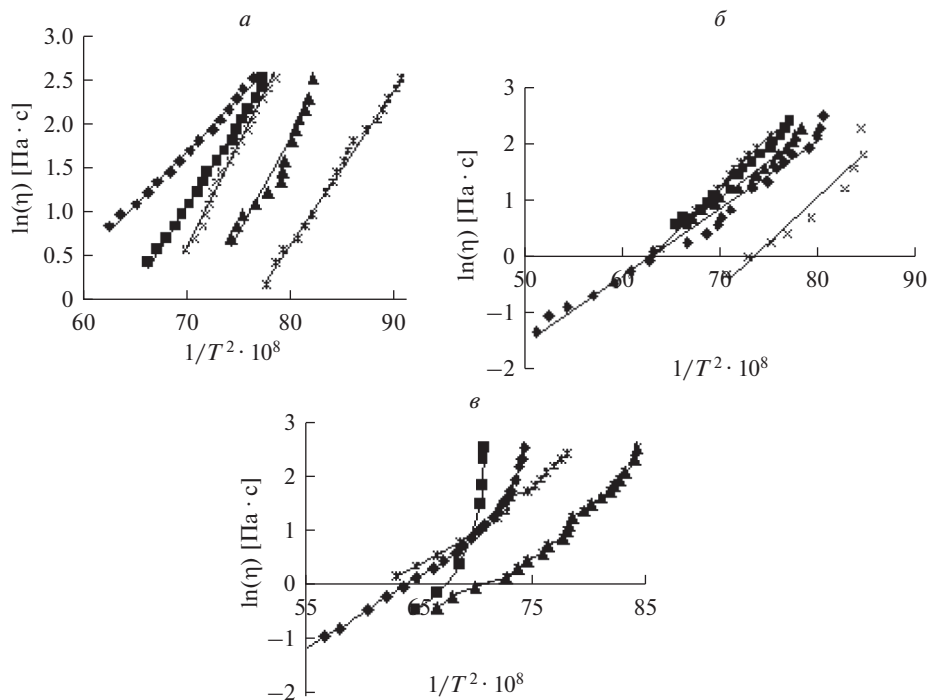
Образец	Участок 1 ( $T_{\max}-T_1$ )				Участок 2 ( $T_1-T_2$ )			
	$T_1$ , К	$(E_{\eta}/R)_1 \cdot 10^{-4}$ , К	$A_1$	$R^2$	$T_2$ , К	$(E_{\eta}/R)_2 \cdot 10^{-4}$ , К	$A_2$	$R^2$
1	1589	0.16	-1.74	0.847	1265	0.96	-6.78	0.995
2	1564	0.69	-6.32	0.914	1229	1.29	-10.14	0.964
3	1523	0.31	-3.90	0.919	1160	1.22	9.88	0.996
4	1439	0.54	-5.87	0.963	1196	1.82	-14.67	0.998
5	1312	0.17	-3.11	0.816	1135	1.68	14.65	0.986
6	1605	0.21	-3.38	0.644	1397	0.72	-6.53	0.968
7	1581	0.35	-4.08	0.913	1235	1.36	-10.50	0.997
8	1630	0.28	-2.67	0.730	1225	0.72	-5.33	0.981
9	1368	0.46	-4.69	0.939	1189	0.98	-8.53	0.963
10	1414	0.16	-2.75	0.921	1251	1.93	-15.31	0.998
11	1639	0.86	-8.48	0.398	1414	1.11	-9.70	0.972
12	1473	0.64	-7.64	0.908	1243	2.23	-18.45	0.997
13	1489	1.24	-10.35	0.983	1225	1.16	-11.35	0.981
14	1498	0.38	-4.34	0.913	1243	1.22	-9.99	0.994
15	1431	0.25	-2.79	0.947	1260	1.20	-9.37	0.997

Таблица 4. Коэффициенты уравнения (6) в области температур  $T_2-T_{\min}$ 

Образец	Состав расплава, мольная доля			$T_{\min}$ , К	$E_{\eta}^0/R \cdot 10^{-7}$ , Дж · К/моль	$A$	$R^2$
	$B_2O_3$	CaO	FeO				
1	0.737	0.263	0.000	1144	0.121	-6.77	0.996
2	0.706	0.252	0.041	1128	0.184	-11.85	0.997
3	0.675	0.241	0.083	1103	0.211	-15.08	0.942
4	0.644	0.230	0.126	1128	0.234	-15.80	0.993
5	0.612	0.218	0.170	1053	0.178	-13.60	0.995
6	0.634	0.366	0.000	1113	0.120	-7.57	0.981
7	0.608	0.351	0.041	1135	0.156	-9.74	0.988
8	0.582	0.336	0.083	1120	0.139	-8.28	0.980
9	0.555	0.320	0.125	1085	0.161	-11.82	0.925
10	0.527	0.304	0.169	1147	0.178	-11.22	0.994
11	0.533	0.467	0.000	1160			
12	0.511	0.448	0.041	1188			
13	0.489	0.429	0.082	1089			
14	0.466	0.409	0.125	1104			
15	0.443	0.389	0.168	1127			

В системе с отношением  $B_2O_3/CaO$  равном 3.0, стеклование происходит во всем интервале температур (рис. 5, табл. 4). Зависимость изменения вязкости в координатах  $\ln(\eta)-1/T^2$  имеет линейный вид.





**Рис. 5.** Изменение вязкости расплавов  $B_2O_3$ – $CaO$ – $FeO$ , с соотношениями  $B_2O_3/CaO$  равными 3.0 (а), 1.86 (б), 1.22 (в) и содержаниях  $FeO$ , %: 0 (◆), 5 (■), 10 (▲), 15 (×) и 20 (✱) в интервале температур  $T_2$ – $T_{min}$ .

В системе с массовым отношением  $B_2O_3/CaO$  равным 1.86 мольная доля  $B_2O_3$  составляет 0.634. Добавки  $FeO$ , понижающие это значение до 0.527, не влияют на процесс стеклования в интервале температур  $T_2$ –1150 К. Вязкость в координатах  $\ln(\eta)$ – $1/T^2$  меняется по линейной зависимости. При более низких температурах вязкость интенсивно возрастает, что свидетельствует об образовании кристаллитов – агрегатов с некоторой упорядоченностью структуры [20], либо полимеризации и увеличении размеров единиц вязкого течения.

В системе с отношением  $B_2O_3/CaO$  равном 1.22 температура излома кривой вязкости в координатах  $\ln(\eta)$ – $1/T$  равная 1414 К соответствует температуре ликвидуса [22]. Линия, описывающая изменение вязкости, при дальнейшем уменьшении температуры в координатах  $\ln(\eta)$ – $1/T^2$  нелинейна. Это говорит о том, что с уменьшением температуры происходит первичная кристаллизация расплава, в соответствии с диаграммой состояния системы  $B_2O_3$ – $CaO$ . Добавки  $FeO$  не меняют структуру расплава, он остается гетерогенным. Это происходит в пределах мольных долей  $B_2O_3$ , участвующих в образовании сложных стеклообразующих полимерных комплексов, до 0.533. Иначе меняется электропроводность расплавов.

На логарифмированных кривых можно выделить два участка: первый – с линейной зависимостью  $\ln \eta - 1/T$  и изломом при температуре  $T_1$ , коррелирующим с высокотемпературным участком изменения вязкости; и второй – характеризующийся нелинейной зависимостью, указывающей на перестройку в структуре расплава и изменение единиц электропроводности.

**Таблица 5.** Параметры вязкости и электропроводности системы  $V_2O_3$ –CaO–FeO в высокотемпературной области ( $T_{\max} - T_1$ )

Образец	$T_1^{\eta}$ , К	$E_{\eta}$ , кДж/моль	$R^2$	$T_1^{\kappa}$ , К	$E_{\kappa}$ , кДж/моль	$R^2$	$n = E_{\eta}/E_{\kappa}$
1	1589	13.0	0.847	1589	19.2	0.993	0.68
2	1564	57.1	0.914	1539	32.5	0.988	1.76
3	1523	25.7	0.919	1572	23.0	0.930	1.12
4	1439	44.5	0.963	1506	60.9	0.983	0.73
5	1312	14.0	0.816	1539	31.8	0.965	0.24
6	1605	17.7	0.644	1630	30.0	0.969	0.44
7	1581	28.9	0.913	1581	44.0	0.872	0.66
8	1630	23.6	0.730	1630	23.7	0.886	1.0
9	1368	38.6	0.900	1664	40.8	0.939	1.06
10	1414	13.2	0.921	1539	14.0	0.988	0.94
11	1639	71.1	0.398	1581	30.3	0.945	2.35
12	1473	53.6	0.908	1498	38.1	0.886	1.41
13	1489	102.7	0.983	1489	30.3	0.945	3.38
14	1498	31.2	0.913	1498	37.9	0.966	0.83
15	1431	20.5	0.947	1431	37.9	0.983	0.54

Известно соотношение  $\eta \propto n = \text{const}$  [7], согласно которому в оксидных расплавах электропроводность определяют небольшие подвижные катионы, а вязкость – крупные комплексные анионы с малой подвижностью. Вследствие этого энергия активации вязкого течения оказывается больше, чем электропроводности ( $E_{\kappa} < E_{\eta}$ ), откуда  $n > 1$ . Соотношения  $E_{\eta}/E_{\kappa}$ , рассчитанные по экспериментальным данным (табл. 5), показывают, что  $E_{\eta}$  может быть как больше, так и меньше  $E_{\kappa}$ . Поэтому, в данном случае, переносящие ток ионы и определяющие вязкое течение частицы – различны. Вязкость обусловлена небольшими ассоциациями боркислородных анионов, а электропроводность зависит от количества катионов железа.

## ВЫВОДЫ

Проведена оценка влияния добавок FeO (до 20%) на вязкость и электропроводность расплавов системы  $V_2O_3$ –CaO в широком интервале температур области стеклообразования при соотношениях  $V_2O_3/\text{CaO}$  равных 3.0, 1.86 и 1.22 соответственно. Для всех составов увеличение температуры ведет к уменьшению вязкости и увеличению электропроводности. Определены линейные участки изменения в координатах  $\ln \eta - 1/T$ , соответствующие высоко- и низкотемпературной зонам гомогенного расплава. В высокотемпературной области энергия активации вязкого течения расплавов меняется от 13 до 103 кДж/моль, а с понижением температуры она меняется до 59.7–185 кДж/моль. В расплаве с соотношением  $V_2O_3/\text{CaO}$  равном 3.0 происходит стеклование во всем интервале температур ниже  $T_2$ . В расплавах с  $V_2O_3/\text{CaO}$  равном 1.86 стеклование имеет место до температур около 1150 К. При дальнейшем охлаждении в системах начинают образовываться кристаллиты. В расплавах с  $V_2O_3/\text{CaO}$  равном 1.22 стеклование отсутствует. При охлаждении расплав частично кристаллизуется и в интервале температур измерений является гетерогенным.

В области соответствующей высокотемпературному участку вязкости, зависимость электропроводности от температуры в координатах  $\ln \sigma - 1/T$  линейна, что позволяет судить о постоянстве единиц электропроводности. В области более низких температур зависимость становится нелинейной, что говорит об изменении структуры и возможном укрупнении частиц. Полученные сведения полезны для обоснования составов расплавов, используемых при рафинировании металлов в пирометаллургических агрегатах.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований по проекту № 18-29-24093мк.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mohajerani A., Martin V., Boyd D., Zwanziger J.W. On the mechanical properties of lead borate glass // *J. Non-Crystalline Solids*. 2013. **381**. P. 29–34.
2. 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: УрО РАН. 1996. С. 176–183.
3. 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.
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. Бубнова Р.С., Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов. СПб.: Наука. 2008. 760 с.
6. Осипов А.А., Осипова Л.М., Быков В.М. Спектроскопия и структура щелочноборатных стекол и расплавов. Екатеринбург: УрО РАН. 2009. 174 с.
7. Денисов В.М., Белоусова Н.В., Истомин С.А. и др. Строение и свойства расплавленных оксидов. Екатеринбург: УрО РАН, 1999. 500 с.
8. Истомин С.А., Иванов А.В., Рябов В.В., Хохряков А.А. Влияние механоактивации оксидов РЗЭ на удельную электропроводность боратных расплавов // *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2013. № 5. С. 35–41.
9. Шульц М.М. Стекло: структура, свойства, применение // *Соросовский образовательный журн*. 1996. № 3. С. 49–55.
10. Pernice P., Esposito S., Aronne A., Sigaev V.N. Structure and crystallization behavior on glasses in the  $BaO-B_2O_3-Al_2O_3$  system // *J. Non-Crystalline Solids*. 1999. **258**. P. 1–10.
11. Истомин С.А., Хохряков А.А., Рябов В.В., Иванов А.В. Влияние механо-активированных оксидов РЗЭ лантанидной группы на вязкость боратных расплавов // *Расплавы*. 2014. № 5. С. 69–77.
12. Истомин С.А., Бахвалов С.Г., Денисов В.М. и др. Вязкость и электропроводность расплавов систем  $CaO-B_2O_3$  и  $ZnO-B_2O_3$  // *Расплавы*. 1995. № 5. С. 36–43.
13. Vusikhis A.S., Selivanov E.N., Dmitriev A.N., Chentsov V.P., Ryabov V.V. Structure Sensitive Properties of System  $B_2O_3-CaO$  Melts // *Defect and Diffusion Forum*. 2020. **400**. P. 186–192.
14. Karimov M.F. The beginnings of the electronic theory of a chemical bond both their scientific and didactic value // *Башкирский химический журн*. 2010. **17**. № 4. С. 88–92.
15. Селиванов Е.Н., Тюшняков С.Н. Влияние степени окисленности железа на вязкость расплавов  $FeO_x-CaO$  // *Металлы*. 2013. № 5. С. 18–23.
16. 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 // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy (Trans. Inst. Min Metall. C)*. 2015. **124**. № 2. P. 88–95.
17. Соловьев А.Н., Каплун А.Б. Вибрационный метод измерения вязкости жидкостей. Новосибирск: Наука, 1970. 96 с.
18. Штенгельмейер С.В., Прусов В.А., Бочегов В.А. Усовершенствование методики измерения вязкости вибрационным вискозиметром // *Заводская лаборатория*. 1985. **51**. № 9. С. 56–57.
19. Арсентьев П.П., Яковлев В. В., Крашенинников М.Г. Физико-химические методы исследования металлургических процессов. М.: Металлургия, 1988. 512 с.
20. Аппен А.А. Химия стекла. Л.: Химия, 1974. 352 с.
21. Князян Н.Б. Особенности строения боратных и алюмоборатных стекол // *Химический журн. Армении*. 2001. **54**. № 1–2. С. 36–46.
22. Slag Atlas. 2<sup>nd</sup> Edition. Edited by Verien Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh).-Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmdH. 1995. 208 p.

VISCOSITY AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF MELTS  
SYSTEM  $B_2O_3$ –CaO–FeOA. S. Vusikhis<sup>1</sup>, E. N. Selivanov<sup>1</sup>, V. V. Ryabov<sup>1</sup>, V. P. Chentsov<sup>1</sup><sup>1</sup>*Institute of metallurgy, Ural branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

Boron oxide systems have been used for refining metals in pyrometallurgical aggregates, as well as for the modeling of various metallurgical processes. Aim of this work is to determine viscosity and electrical conductivity of  $B_2O_3$ –CaO–FeO system melts depending on compositions and temperature. The work presents viscosity and electrical conductivity of  $B_2O_3$ –CaO systems measuring results at  $B_2O_3$ /CaO ratios: 3.0, 1.86 and 1.22, respectively. The melts contained FeO additives (up to 20%). The measurements have been carried out in wide temperature range of the glass formation region. Vibration viscometry technique has been used to measure viscosity. Electric conductivity has been measured by contact method using AC bridge. Temperature dependences of viscosity and electrical conductivity in the 1100–1750 K range have been established. Temperature increase leads to viscosity ( $\eta$ ) decrease of  $B_2O_3$ –CaO–FeO system melts and electric conductivity ( $\sigma$ ) increase. In the temperature ranges ( $T_{max}$ – $T_1$ ) and ( $T_1$ – $T_2$ ) corresponding to the high and low temperature zones of homogeneous melt, the viscosity and electric conductivity in the coordinates  $\ln \eta - 1/T$  and  $\ln \sigma - 1/T$  have linear dependence. The activation energies of viscous flow ( $E_\eta$ ) and electric conductivity ( $E_\sigma$ ) are determined. In the high-temperature region, the activation energies of melts viscous flow vary from 13 to 103 kJ/mol. Temperature decrease leads to it changes from 59.7 to 185 kJ/mol. Comparison of the values of  $E_\eta$  and  $E_\sigma$  showed that its ratio is not constant. This indicates difference of the groupings responsible for viscous flow and electrical conductivity. In the temperature range ( $T_2$ – $T_{min}$ ), the presence of nonlinear dependence section is shown, where glass transition occurs in the entire range of changes ( $B_2O_3$ /CaO is 3.0). Glass transition takes place up to temperatures close to 1150 K ( $B_2O_3$ /CaO is 1.86) with subsequent formation of crystallites. Partial crystallization of melt in the measurement temperature range ( $B_2O_3$ /CaO is equal to 1.22) also take place. The results obtained have been used to describe borate melts structure. In addition, the obtained information is useful for recommendation of melts compositions for refining metals in pyrometallurgical aggregates.

*Keywords:* oxide melt, borate glasses, viscosity, electrical conductivity, structure

## REFERENCES

1. Mohajerani A., Martin V., Boyd D., Zwanziger J.W. On the mechanical properties of lead borate glass // *J. Non-Crystalline Solids*. 2013. **381**. P. 29–34.
2. Pastukhov E.A., Denisov V.M., Baxvalov S.G. Fisco-himicheskie svoystva flusov, ispolzueviih dlya viraschivaniya monokristallov razlagauschihsyia poluprovodnikovih soedineniy [Physicochemical properties of fluxes used for the growth of single crystals of decomposable semiconductor compounds. Technology in physical chemistry and metallurgy] // *Tehnologiya v himii i metallurgii*. Yekaterinburg: UrO RAN. 1996. P. 176–183. [In Russian].
3. Kim A.S., Akberdin A.A., Sultangaziev R.B., Kireeva G.M. Otsenka effektivnosti ispolzovaniya visokosnovnih boratnih shlakov pri violavke ekonomolegirovannih borsoderjaschih staley [Evaluation of the effectiveness of the use of high-base boron slags in the smelting of economically attractive boron steels] // *Metallurg*. 2018. № 1. P. 40–44. [In Russian].
4. Belousov A.A., Selivanov E.N., Belyaev V.V., Litovskikh S.N. Primenenie borsoderjaschih shlakov dlya povisheniya kachestva chernovoy medi [Use of boron fluxes to improve the quality of blister copper] // *Tsvetnaya metallurgiya*. 2003. № 10. P. 13–17. [In Russian].
5. Bubnova R.S., Filatov S.K. Visokotemperaturnaya kristallohimiya boratov i borsilikatov [High temperature crystal chemistry of borate and borosilicates]. SankPeterburg: Nauka. 2008. [In Russian].
6. Osipov A.A., Osipova L.M., Bykov V.M. Spektroskopiya i struktura shelochnaboratnih stekol i rasplavov [Spectroscopy and structure of alkaline borate glasses and melts]. Yekaterinburg: UrO RAN. 2009. [In Russian].
7. Denisov V.M., Belousova N.V., Istomin S.A. et al. Spektroskopiya i struktura shelochnaboratnih stekol i rasplavov [Spectroscopy and structure of glasses and melts]. Ekaterinburg: UrO RAN. 1999. [In Russian].

8. Istomin S.A., Ivanov A.V., Ryabov V.V., Khokhryakov A.A. Effekt mehanicheskoy aktivatsii oksidov RZE na udelnuiu electroprovodnost boratnih rasplavov [Effect of mechanical activation of REE oxides to specific electric conductivity of borate melts] // *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. 2013. № 5. P. 35–41. [In Russian].
9. Schultz M.M. Steklo: struktura, svoystva, primenenie. Sorovsky Obrazovatelny jurnal [Glass: structure, properties, application] // *Soros J. Education* 1996. № 3. P. 49–55. [In Russian].
10. Pernice P., Esposito S., Aronne A., Sigaev V.N. Structure and crystallization behavior of glasses in BaO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system // *J. Non-Crystalline Layers*. 1999. **258**. P. 1–10.
11. Istomin S.A., Khokhryakov A.A., Ryabov V.V., Ivanov A.V. Vliyanie mehanoaktivirovannih oksidov redkozemelnih elementov lantanoidnoy gruppy na vyazkost boratnih rasplavov [Effect of mechanically activated oxides of rare earth elements of the lanthanide group to viscosity of borate melts] // *Rasplavy*. 2014. № 5. P. 69–77. [In Russian].
12. Istomin S.A., Bakhvalov S.G., Denisov V.M et al. Vuazkost i electroprovodnost rasplavov sistem CaO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i ZnO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Viscosity and electrical conductivity of CaO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZnO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems melts] // *Rasplavy*. 1995. № 5. P. 36–43. [In Russian].
13. Vusikhis A.S., Selivanov E.N., Dmitriev A.N., Chentsov V.P., Ryabov V.V. Structure Sensitive Properties of System B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CaO Melts // *Defect and Diffusion Forum*. 2020. **400**. P. 186–192.
14. Karimov M.F. The beginning of the electronic theory of chemical bonding, both scientific and didactic value // *Bashkirsky Himichesky Jurnal [Bashkir Chemistry J.]*. 2010. **17**. № 4. P. 88–92.
15. Selivanov E.N., Tyushnyakov S.N. Vliyanie stepeni okislennosti jeleza na vyazkost rasplavov FeO<sub>x</sub>–CaO. [Effect of Iron oxidation degree to the viscosity of FeO<sub>x</sub>–CaO melts] *Metalli // Metallii*. 2013. № 5. P. 18–23. [In Russian].
16. Selivanov E.N., Gulyaeva R.J., Istomin S.A., Belyaev V.V, Tyushnyakov S.N. and Bykov A.V. Viscosity and thermal properties of slag in the process of autogenous melting of copper-zinc concentrates // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy (Trans. Inst. Min Metall. C)*. 2015. **124**. № 2. P. 88–95.
17. Soloviev A.N., Kaplun A.B. Vibratsionny metod izmereniya vyazkosti jidkostey [Vibration method for measuring viscosity of liquids]. Novosibirsk: Nauka. 1970. [In Russian].
18. Stengelmeyer S.V., Prusov V.A., Bochegov V.A. Uovershenstvovanie metodiki izmereniya vyazkosti vibratsionnim viskozimetrom [Improvements of viscosity measurement methods by vibrating viscometer. // *Zavodskaya Laboratoriya*. 1985. **51**. № 9. P. 56–57. [In Russian].
19. Arsentiev P.P., Yakovlev V.V., Krasheninnikov M.G. Fiziko-himicheskie metodi issledovaniya metallurgicheskikh protsessov [Physical and chemical researches of metallurgical processes]. M.: Metallurgiya. 1988. [In Russian].
20. Appen A.A. Himiya stekla [Glass chemistry]. Leningrad: Himiya, 1974. [In Russian].
21. Knyazyan N.B. Osobennosti ctroeniya boratnih i aluminiy boraenih stekol [Structure properties of borate and aluminum borate glasses] // *Himicheski jurnal Armenii*, 2001. **54**. № 1–2. P. 36–46. [In Russian].
22. Slag atlas. 2nd edition. Verien developed by Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh) – Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmdH. 1995.