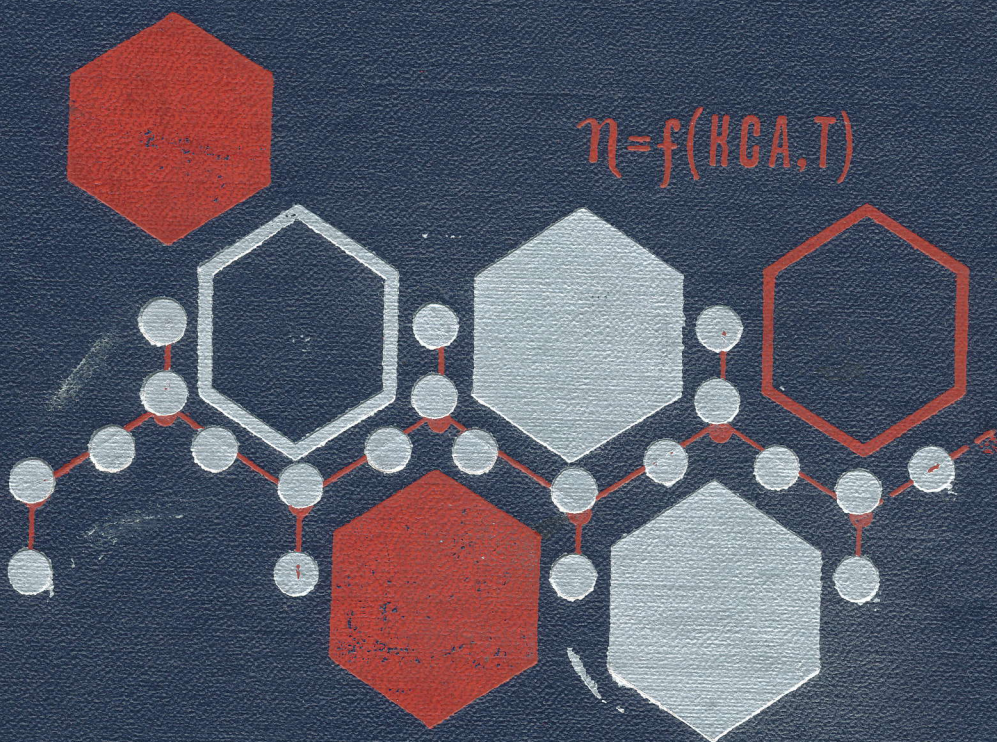


Л. Н. ШЕЛУДЯКОВ

СОСТАВ, СТРУКТУРА И ВЯЗКОСТЬ  
ГОМОГЕННЫХ СИЛИКАТНЫХ  
И АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ  
РАСПЛАВОВ

---



АКАДЕМИЯ НАУК КАЗАХСКОЙ ССР  
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

**Л. Н. ШЕЛУДЯКОВ**

**СОСТАВ, СТРУКТУРА  
И ВЯЗКОСТЬ ГОМОГЕННЫХ  
СИЛИКАТНЫХ  
И АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ  
РАСПЛАВОВ**



Издательство «Наука» Казахской ССР

АЛМА-АТА · 1980

Шелудяков Л. Н.

Состав, структура и вязкость гомогенных силикатных и алюмосиликатных расплавов. — Алма-Ата: «Наука» КазССР, 1980. — 155 с., ил.

Рассмотрены современные взгляды на структуру силикатов в кристаллическом, расплавленном и стеклообразном состояниях. Основное внимание уделено закономерностям изменения одного из важнейших физико-химических и технологических свойств силикатных и алюмосиликатных расплавов — вязкости — в зависимости от их состава и структуры. Предложены уравнения для расчета вязкости указанных расплавов в широком интервале составов и температур, а также метод, позволяющий устанавливать составы расплавов с необходимой вязкостью при заданной температуре. Приведены примеры применения разработанных способов в технологии силикатных материалов, получаемых с использованием расплавов, и при подборе оптимальных составов металлургических шлаков.

Книга представляет интерес для научных и инженерно-технических работников химической, металлургической и силикатной специальностей.

Ответственный редактор  
академик АН КазССР А. Б. БЕКТУРОВ

III 20502—004  
407(07)—80 46.80.1802000000

© Издательство «Наука» Казахской ССР, 1980 г.

ОТ РЕДАКТОРА

В представляемой монографии систематизирован и обобщен обширный экспериментальный материал по изучению вязкости наиболее часто используемых в технике силикатных и алюмосиликатных расплавов. Изменение этого свойства в зависимости от состава и температуры обуславливает все виды переработки окисных расплавов. В то же время оно чутко отзывается на изменение их структуры. Автор для характеристики анионной структуры как силикатных, так и алюмосиликатных, в том числе фторсодержащих, расплавов предложил единый критерий — коэффициент структуры анионов, представляющий собой отношение числа ионов кислорода и фтора к числу ионов сеткообразователей, входящих в анионную структуру расплавов, и рассчитываемый по их химическому составу. Использование этого критерия позволяет с удовлетворительной для практики точностью рассчитывать и оценивать на основе только состава и температуры ликвидус вязкость и ряд других зависящих от нее свойств гомогенных расплавов в широком интервале составов и температур.

Монография представляет существенный интерес для научных и инженерно-технических работников, связанных с изучением и переработкой окисных расплавов.

Академик АН КазССР А. Б. БЕКТУРОВ

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Силикатные и алюмосиликатные системы играют чрезвычайно большую роль в геохимии и технике. К ним относится подавляющая часть рудных и нерудных полезных ископаемых, перерабатываемых при высоких температурах в металлургической, химической, энергетической, стекольной, строительной и других отраслях промышленности. Важнейшим технологическим свойством получающихся при этом расплавов является вязкость, с определенным значением которой тесно связаны все операции по их переработке и использованию. В связи с этим возникает настоятельная необходимость установления между составом и вязкостью расплавов при различных температурах взаимосвязи, позволяющей прогнозировать это свойство без проведения трудоемких экспериментов по его определению.

Широкий диапазон изменения вязкости силикатных расплавов вблизи температуры кристаллизации, составляющий девять порядков (от  $10^{-2}$  до  $10^7$  П), свидетельствует о ее высокой структурной чувствительности. Это дает основание использовать вязкость окисных расплавов как косвенный метод при изучении их структуры, так как прямое изучение структуры более или менее сложных жидкостей пока является невыполнимой для эксперимента задачей.

В книге с широким привлечением отечественной и зарубежной литературы прослежено развитие представлений о влиянии на вязкость окисных расплавов состава и температуры. Показано, что температурная зависимость вязкости этих расплавов подчиняется экспоненциальному уравнению

Я. И. Френкеля, выведенному на основе разработанной им кинетической теории жидкости.

Сделана попытка при рассмотрении зависимости вязкости гомогенных силикатных и алюмосиликатных расплавов от состава и температуры учесть их анионную структуру с помощью предложенного так называемого коэффициента структуры анионов  $KCA = \frac{O}{Si+0,75Al}$ , легко рассчитываемого на основе химического состава. При этом установлена линейная зависимость от КСА логарифмов двух эмпирических коэффициентов уравнения Я. И. Френкеля — энергии активации вязкого течения и предэкспоненциального множителя. Это, в свою очередь, позволило предложить уравнение зависимости вязкости гомогенных силикатных и алюмосиликатных расплавов от состава и температуры, которое хорошо описывает экспериментальные данные по измерению вязкости расплавов выше ликвидуса во всей области составов и температур, используемых в настоящее время в технике.

Установлено, что изолинии КСА на тройных или псевдотройных диаграммах состояния представляют собой прямые. На основе литературных и собственных экспериментальных данных по зависимостям вязкости расплавов от КСА при постоянной температуре в широком ее интервале предложены аналитический и графоаналитический методы расчета и оценки вязкости гомогенных расплавов по составу при различных температурах, а также с помощью диаграмм состояния или плавкости с изолиниями КСА — способ подбора составов расплавов с необходимой вязкостью при заданной температуре.

На широком экспериментальном материале показано, что обнаруженная взаимосвязь между составом, структурой и вязкостью характерна для гомогенных окисных расплавов, где сеткообразователями являются ионы кремния и алюминия, и практически независима от природы присутствующих в расплаве ионов-модификаторов. Причем, по крайней мере при содержании в расплавах менее 30 вес. %  $Al_2O_3$ , лишь три четверти ионов алюминия играют роль сеткообразователей, а одна четверть — роль модификаторов, не входя в анионную структуру.

Большое внимание уделено практическому применению коэффициента структуры анионов. КСА существенно облегчает подбор оптимальных составов шлаков для выплавки ме-



таллов и шихт при синтезе стеклокристаллических материалов, температурных режимов варки и выработки стекольных расплавов, оценку свойств окисных расплавов, связанных с их вязкостью, — диффузии, кристаллизационной способности, электропроводности.

Поскольку стекло можно рассматривать как неравновесную переохлажденную жидкость, стремящуюся перейти при низких температурах в устойчивое равновесное кристаллическое состояние, развиваемые в книге положения относительно окисных, в том числе стеклообразующих, расплавов могут быть полезны при изучении и прогнозировании существенно зависящих от анионной структуры свойств стекол, весьма удаленных от равновесного состояния, где между анионной структурой и свойствами стекол экспериментально могут быть обнаружены корреляции, которые имеют место между составом, структурой и вязкостью расплавов.

Возможно, связь свойств гомогенных расплавов со структурой при условии нахождения надежного критерия оценки последней по составу может быть эффективно использована и применительно к другим расплавам с полимерным строением, когда анионная структура образована не кремне- и алюмоокислородными тетраэдрами, как в рассмотренном случае, а другими структурными элементами.

Книга написана на основе обработанных автором литературных данных и опубликованных результатов исследований, выполненных при участии и под руководством автора в лаборатории физической химии окисных расплавов Института химических наук АН КазССР.

Автор глубоко признателен академику АН Казахской ССР А. Б. Бектурову, докторам технических наук М. И. Вдовенко и Б. Х. Хан, доктору химических наук О. В. Агашкину и кандидату химических наук Д. З. Серазетдинову за ценные замечания, кандидату химических наук Е. Т. Изотовой за участие в экспериментальном обосновании представленных здесь положений и кандидату химических наук З. Ф. Алиевой за помощь в подготовке рукописи к изданию.

Особую благодарность автор выражает профессору, доктору технических наук Л. В. Фаворской за большую систематическую помощь в обсуждении предлагаемого материала.

Возможно, некоторые суждения, приведенные в книге, носят дискуссионный характер. Автор с благодарностью примет замечания и учет их в дальнейшей работе.

## Глава 1

### СТРУКТУРА СИЛИКАТОВ

Силикаты — это обширный класс неорганических соединений, основой структуры которых является группа ( $\text{SiO}_4$ ), представляющая собой тетраэдрическую координацию четырех анионов кислорода, расположенных вокруг одного катиона кремния. Все силикатные структуры сложены из этих групп и других катионов в свойственной им координации по кислороду [1]. Силикаты отличаются большим разнообразием составов. В природных силикатах наряду с ионом кремния  $\text{Si}^{4+}$  содержатся катионы  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ , а также анионы  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и др.

В земной коре содержание кремнезема и силикатов составляет около 90 вес. %. К ним относятся практически все породообразующие минералы. Они широко распространены и как технические продукты: керамика, огнеупоры, стекло, цемент, ситаллы. В связи с этим силикаты с давних времен и по настоящее время играют большую роль в жизни человечества.

Для природных и технических силикатов свойственны два агрегатных состояния: твердое (кристаллическое и стеклообразное) и жидкое. В жидком состоянии они находятся в земных глубинах, а также переводятся в него в процессе синтеза при получении технических продуктов в условиях высоких температур.

Строение и свойства силикатов в различных состояниях между собой тесно связаны, в связи с этим правильное представление об их строении в том или ином состоянии невоз-

можно без сопоставления их структур. Рассмотрим структуру силикатов в кристаллическом, жидком (расплавленном) и стеклообразном состояниях.

### СТРУКТУРА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИЛИКАТОВ

Кристаллическое состояние — термодинамически устойчивое фазовое состояние твердого тела, у которого структура обладает правильной периодической трехмерной повторяемостью расположения центров колебания частиц — атомов ионов или молекул, соблюдаемой на любых больших расстояниях. Строгая повторяемость в расположении частиц, распространяющаяся подряд на бесконечное число периодов, обеспечивает наличие в кристаллическом твердом теле так называемого дальнего порядка. Таким образом, частицы в кристалле располагаются так, что одна и та же конфигурация в нем повторяется через равные интервалы во всех трех измерениях. Такая повторяющаяся конфигурация образует элементарную ячейку кристалла, совокупность которых создает пространственную кристаллическую решетку.

Одна из самых характерных особенностей кристаллического состояния — анизотропия: зависимость оптических, электрических и других свойств кристаллов от направления.

Пространственная кристаллическая решетка в общем случае характеризуется тремя неравными осями  $a$ ,  $b$  и  $c$  и заключенными между ними углами  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ . Всего насчитывается 14 типов пространственных решеток.

Для силикатов, как и для большинства структур неорганических соединений, характерны ионный и ковалентный типы связи. Для ионных структур важное значение имеют величины ионных радиусов элементов, определяющие геометрические пределы устойчивости структур с различными координационными числами. При сближении двух ионов силы отталкивания между ними, препятствующие их дальнейшему сближению, резко возрастают вблизи определенного значения межатомного расстояния. С этих позиций ионы могут рассматриваться как соприкасающиеся сферы с известным для каждого иона радиусом.

Следует учитывать, что размеры иона зависят от его валентности, природы и числа ближайших окружающих его ионов — координационного числа. В работах [2—5] име-

ются значения ионных радиусов для различных валентных состояний и координационных чисел элементов.

В табл. 1 приведены ионные радиусы наиболее часто встречающихся в силикатах элементов, рассчитанные Н. В. Беловым и Г. Б. Бокием [5] для октаэдрической коор-

Таблица 1

Ионные радиусы элементов [5]

Катион	Ионный радиус, Å	Катион	Ионный радиус, Å
Na <sup>+</sup>	0,98	Zn <sup>2+</sup>	0,83
K <sup>+</sup>	1,33	Cd <sup>2+</sup>	0,99
Be <sup>2+</sup>	0,34	B <sup>3+</sup>	0,20
Mg <sup>2+</sup>	0,74	Al <sup>3+</sup>	0,57
Ca <sup>2+</sup>	1,04	Si <sup>4+</sup>	0,39
Ba <sup>2+</sup>	1,38	Ge <sup>4+</sup>	0,44
Ti <sup>2+</sup>	0,64	Sn <sup>2+</sup>	1,02
Cr <sup>3+</sup>	0,64	Sn <sup>4+</sup>	0,67
Cr <sup>6+</sup>	0,35	Pb <sup>2+</sup>	1,26
Mn <sup>2+</sup>	0,91	Pb <sup>4+</sup>	0,76
Mn <sup>4+</sup>	0,52	P <sup>5+</sup>	0,35
Fe <sup>2+</sup>	0,80	O <sup>2-</sup>	1,36
Fe <sup>3+</sup>	0,67	S <sup>2-</sup>	1,86
Co <sup>2+</sup>	0,78	S <sup>6+</sup>	0,29
Ni <sup>2+</sup>	0,74	H <sup>+</sup>	0,00
Cu <sup>+</sup>	0,98	F <sup>-</sup>	1,33
Cu <sup>2+</sup>	0,80	Cl <sup>-</sup>	1,81

динации ионов по кислороду исходя из значения радиуса иона кислорода 1,36 Å. Преобладающий в силикатах аннион кислорода, объемный кларк которого составляет 93,77% [2], имеет значительно большие размеры по сравнению с размерами других ионов, поэтому общая упаковка ионов в структуре кристаллических силикатов определяется главным образом упаковкой ионов кислорода, в то время как катионы металлов располагаются в пустотах этой упаковки.

Ионы в структуре силикатов располагаются так, что общая потенциальная энергия системы минимальна.

Паулинг [6] разработал ряд принципов, которым подчиняется построение структуры ионных кристаллов для достижения минимального энергетического уровня. Основные из этих принципов следующие:

1. Если вокруг каждого катиона образован координационный полиэдр из анионов, то расстояние между катионом и анионом определяется суммой ионных радиусов, а координационное число катиона — отношением ионных радиусов.

Устойчивой структура кристалла будет тогда, когда каждый ион соприкасается только с ионами противоположного знака. Пределы устойчивости различных координационных чисел могут быть легко вычислены из геометрических соображений.

Таблица 2

Значения отношений радиусов катиона и аниона для различных координационных чисел [3]

Координационное число	Форма окружения	Отношение радиусов катион:анион
2	Гантель	0—0,15
3	Треугольник	0,15—0,22
4	Тетраэдр	0,22—0,41
6	Октаэдр	0,41—0,73
8	Куб	0,73—1,37

В табл. 2 приведены отношения радиусов ионов для различных координационных чисел в случае, когда катион меньше аниона.

2. В устойчивой координационной структуре общая сила валентных связей, которые существуют между анионом и всеми окружающими его катионами, равна заряду аниона. Это правило является основным принципом кристаллохимии минералов, позволяющим понять отсутствие некоторых типов соединений, химические формулы которых кажутся вполне вероятными с точки зрения обычных законов валентности.

3. Координационные многогранники вокруг маленьких катионов с более высоким зарядом соединяются друг с другом только вершинами, в то время как более крупные координационные группы вокруг катионов с небольшим зарядом могут соединяться общими ребрами и даже гранями. Это правило

отражает то обстоятельство, что высокочarged катионы стремятся расположиться в структуре на максимальном расстоянии, что легко объясняется с электростатической точки зрения.

Правила Паулинга лежат в основе стереохимии минералов и, как уже отмечалось, соответствуют требованию минимальной потенциальной энергии системы и ее высокой устойчивости. Можно синтезировать искусственные силикаты, для которых эти правила полностью не соблюдаются, но такие соединения в природе не встречаются вследствие того, что они неустойчивы.

Практически не существует веществ с чисто ионным характером связи. Есть химические соединения, в которых характер взаимодействия структурных единиц приближается к ионному или ковалентному. Однако большинство веществ принадлежит к промежуточным случаям.

Характер связи можно оценить путем сравнения электроотрицательностей элементов. Согласно Малликену [7], наиболее подходящей мерой электроотрицательности атомов является полусумма потенциала его ионизации и сродства к электрону.

Соединения, образующиеся из атомов с большой разницей электроотрицательности, являются в основном ионными, т. е. связь между атомами (ионами) в них имеет электростатический характер, а при равной электроотрицательности атомы образуют ковалентные соединения. В отличие от ионной ковалентная связь атомов является жесткой, направленной.

В табл. 3, заимствованной из книги Н. М. Павлушкина [4], представлены рассчитанные по уравнению Паулинга  $P = 100 \left( 1 - e^{-\frac{(X_0 - X_m)^2}{4}} \right)$  приближенные данные о степени ионности связи катион — кислород ( $P$ ) в силикатных стеклах в зависимости от разности электроотрицательностей ионов кислорода и катиона ( $X_0 - X_m$ ). Электроотрицательность кислорода принята равной 3,5.

Там же представлена степень ионности связи катион — кислород, рассчитанная по уравнению Хеннея и Смита [8]:

$$P = 16|X_0 - X_m| + 3,5|X_0 - X_m|^2,$$

дающему более точные данные по сравнению с уравнением Паулинга [9].

Таблица 4

Сила связи катион — кислород по Сану [11]

Группа	Элемент	Валентность	Энергия диссоциации окисла, ккал/моль	Координационное число	Единичная сила связи Э—О, ккал/моль
Сеткообразователи	B	3	356	3	119
	Si	4	424	4	106
	Ge	4	431	4	108
	Al	3	402—317	4	101—79
	B	3	356	4	89
	P	5	442	4	111—88
	V	5	449	4	112—90
	As	5	349	4	87—70
	Sb	5	339	4	85—68
	Zr	4	485	6	81
Промежуточные	Ti	4	435	6	73
	Zn	2	144	2	72
	Pb	2	145	2	73
	Al	3	317—402	6	53—67
	Th	4	516	8	64
	Be	2	250	4	63
	Zr	4	485	8	61
	Cd	2	119	2	60
	Sc	3	362	6	60
	La	3	406	7	58
Модификаторы	Y	3	399	8	50
	Sn	4	278	6	46
	Ga	3	267	6	45
	In	3	259	6	43
	Th	4	516	12	43
	Pb	4	232	6	39
	Mg	2	222	6	37
	Li	1	144	4	36
	Pb	2	145	4	36
	Zn	2	144	4	36
	Ba	2	260	8	33
	Ca	2	257	8	32
	Sr	2	256	8	32
	Cd	2	119	4	30
	Na	1	120	6	20
	Cd	2	119	6	20
	K	1	115	9	13
	Rb	1	115	10	12
	Hg	2	68	6	11
	Cs	1	114	12	10

Таблица 3

Приближенные значения степени ионности связи катион — кислород в зависимости от разницы их электроотрицательности [4]

Связь	Разница электроотрицательностей ( $X_O - X_M$ )	Приближенный процент связи ионного характера $P$		Связь	Разница электроотрицательностей ( $X_O - X_M$ )	Приближенный процент связи ионного характера $P$	
		по Паулингу	по Хеннею и Смиту			по Паулингу	по Хеннею и Смиту
B—O	1,5	42	32	Sc—O	2,2	65	52
As—O	1,5	42	32	Mg—O	2,3	70	55
Si—O	1,7	50	37	Ca—O	2,5	75	62
Sb—O	1,7	50	37	Sr—O	2,5	75	62
Ge—O	1,8	55	40	Li—O	2,5	75	62
Sn—O	1,8	55	40	Ba—O	2,6	80	65
Ti—O	1,9	56	43	Na—O	2,6	80	65
Zr—O	1,9	56	43	Rb—O	2,7	81	69
Be—O	2,0	60	46	K—O	2,7	81	69
Al—O	2,0	60	46	Cs—O	2,8	82	72
Y—O	2,2	65	52	—	—	—	—

Большую роль в образовании координационных структур силикатов играет сила связи между анионами кислорода и катионами.

Сан и Хаггинс [10, 11], подразумевая под силой связи катион — кислород энергию диссоциации окисла на грамм-атом катиона, деленную на его координационное число, рассчитали эту величину для различных катионов. Полученные ими данные приведены в табл. 4.

На основании проведенных расчетов авторы разделили катионы по силе связи с кислородом на 3 группы. Наибольшей силой связи с кислородом (более 80 ккал/г-атом) обладают катионы с высокой валентностью, малым радиусом, низким координационным числом (3—4), степенью ионности связи менее 50%, т. е. преимущественно ковалентной связью. Эти катионы (B, Si, Ge, Al, P, V, As, Sb, Zr) отнесены к группе сеткообразователей. Предполагается, что они способны к построению в структуре силикатов прочной пространственной сетки и обуславливают стеклообразование.

Катионы, имеющие силу связи Me—O в пределах от 60 до 80 ккал/г-ион, отнесены к промежуточным, а катионы с



силой связи менее 60 ккал/г-ион, не способные к построению пространственной решетки  $\text{Me} - \text{O}$ , отнесены к группе модификаторов (ионы щелочных и щелочноземельных элементов, а также  $\text{Pb}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$  и др.). Связь этих катионов с анионами кислорода носит преимущественно ионный характер.

Механизм образования жесткой направленной ковалентной связи атомов-стеклообразователей с кислородом можно рассмотреть на примере связей  $\text{Si} - \text{O}$  и  $\text{Al} - \text{O}$ , наиболее часто встречающихся в силикатах и алюмосиликатах [12].

Атом кремния в валентном слое имеет четыре электрона  $3s^2p^2$ , которые могут образовать устойчивую 8-электронную оболочку путем пользования четырьмя электронами совместно с кислородом. При образовании ковалентной связи один из  $s$ -электронов кремния переходит на  $P$ -орбиту и участвует в процессе образования связи наравне с  $P$ -электронами по схеме гибридизации. Привлекая к совместному пользованию по одному электрону от четырех атомов кислорода, кремний образует направленную ковалентную гибридизованную связь типа  $sp^3$ , требующую расположения атомов кислорода по вершинам правильного тетраэдра.

Атом кислорода с 2  $s^2p^4$  электронами после образования ковалентной связи с одним атомом кремния нуждается еще в одном электроны, который он приобретает, либо вступая в ковалентную связь с другим атомом кремния, образуя мостиковую связь  $\text{Si} - \text{O}(\text{Si})$ , либо перетягивая электрон от более электроположительного атома, образуя немостиковую связь, например  $\text{Si} - \text{O}^-(\text{Me}^+)$ .

Приведенная схема образования ковалентной связи приближенная, так как не учитывает ионную часть связи, которую можно представить таким образом, что при возникновении коллективизированных электронов происходит не только перекрытие орбит, но и их деформация со смещением электронного облака в сторону кислорода.

Предполагают также возможность использования при образовании связей с другими атомами вакантных  $3d$  орбит кремния для создания донорно-акцепторных  $np-d\pi$ -связей с атомами, обладающими неподеленными парами электронов [13].

Ковалентная связь алюминия с кислородом образуется следующим образом [12]. В валентном слое алюминия находится всего три электрона  $3s^2p^1$ . Для построения устой-

чивого восьмиелектронного октета один из электронов алюминия переходит на  $P$ -орбиту. После привлечения в совместное пользование по одному электрону от трех атомов кислорода алюминий берет от четвертого атома не один, а пару электронов по схеме донорно-акцепторной связи. Образующийся дефицит электронов компенсируется кислородом за счет перетягивания их из оболочки более электроположительных атомов ( $\text{Ca}$ ,  $\text{Na}$  и др.). Как и в случае кремния, возникает направленная, прочная, тетраэдрическая, гибридная связь типа  $sp^3$ . Однако алюмокислородный тетраэдр имеет на один отрицательный заряд больше для его компенсации в структуре необходимо присутствие дополнительного количества электроположительных атомов, ионов-модификаторов, например кальция, железа и др. При их отсутствии или недостатке образование алюмокислородных тетраэдров возможно за счет перехода части атомов алюминия из анионного в катионное состояние с размещением их в полостях координированной алюминатной структуры. Таким образом, алюминий может играть наряду с кремнием в окисных системах роль либо сеткообразователя [14, 15], либо наряду с другими электроположительными атомами роль модификатора. На последний факт впервые обратил внимание еще в 1891 г. В. И. Вернадский [16].

Жесткая направленная связь катионов-сеткообразователей с кислородом приводит к образованию в силикатах многоатомных анионов. Ион кремния в силикатах всегда жестко связан с четырьмя ближайшими анионами кислорода, образующими тетраэдр с расстоянием между ионами кислорода и кремния около 1,6 Å. Этот тетраэдр является структурной единицей кремнекислородных анионов в силикатах<sup>1</sup>.

При недостатке в силикатной системе кислорода для образования единичных тетраэдров кремнекислородные тетраэдры легко объединяются друг с другом через общие атомы кислорода, т. е. «полимеризуются», и в результате образуются более сложные кремнекислородные анионы.

Объединение кремнекислородных тетраэдров  $\text{SiO}_4$  в соответствии с принципом Паулинга [6] происходит путем обобщения только вершин тетраэдров, а не ребер или граней. Однако в каждом тетраэдре  $\text{SiO}_4$  могут быть обобщены один,

<sup>1</sup> Согласно Н. В. Белову [17], в присутствии крупных катионов ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  и др.) структурной единицей в силикатах является  $\text{Si}_2\text{O}_7$ , а не  $\text{SiO}_4$ , как в силикатах с более мелкими катионами ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  и др.).

Таблица 5

Структура кремнекислородных анионов конечных и бесконечных размеров [2, 3]

Структура аниона	Химический состав аниона	O/Si	В каких минералах встречается
Тетраэдр	$[\text{SiO}_4]^{4-}$	4	Ортосиликаты, оливин, гранат
Сдвоенный тетраэдр	$[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$	3,5	Диортосиликаты, тортейтит, мелилит
5 сочлененных тетраэдров	$[\text{Si}_5\text{O}_{16}]^{12-}$	3,2	—
Трехчленное кольцо	$[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$	3,0	Бенитоит
Четырехчленное кольцо	$[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$	3,0	Аксинит
Шестичленное кольцо	$[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$	3,0	Берилл, кордиерит
Сдвоенное шестичленное кольцо	$[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]^{12-}$	2,5	Миларит, осумилит
Цепочка	$[\text{SiO}_3]^{2-}$	3,0	Пироксены, диопсид
Сдвоенная цепочка с 4-членными кольцами	$[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$	2,5	—
Сдвоенная цепочка с 6-членными кольцами	$[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$	2,75	Амфиболы
Сдвоенная цепочка с 8-членными кольцами	$[\text{Si}_6\text{O}_{17}]^{10-}$	2,83	—
Лист с 6-членными кольцами	$[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$	2,5	Слюды
Лист с 4- и 8-членными кольцами	$[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$	2,5	—
Лист с 5-членными кольцами	$[\text{Si}_3\text{O}_7]^{2-}$	2,33	—
Каркас с петлями шестигульной формы	$[\text{SiO}_2]$	2,0	Тридимит, кристобалит
Каркас с петлями четырех- и шестигульной формы	$[\text{Cl}_2(\text{AlSiO}_4)]^{8-}$	2,0	Содалит, ультрамарин
Каркас с петлями четырех- и восьмиугольной формы	$[\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_8]^{2-}$	2,0	Боросиликаты (данбурит)

два, три или все четыре вершины. Степень сложности кремнекислородных анионов в структуре силикатов зависит от отношения числа ионов кислорода к числу ионов кремния. Ионы-модификаторы располагаются вокруг анионов и компенсируют заряды анионов, так что кристаллическая решетка силикатов является электронейтральной.

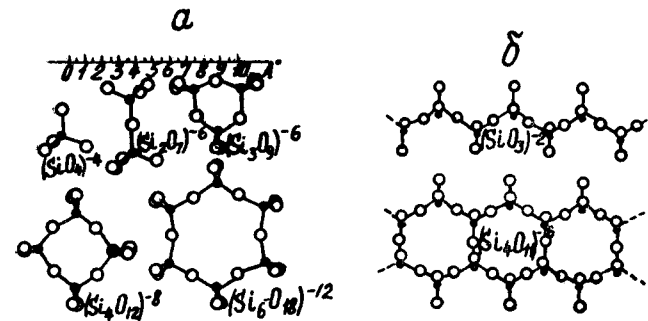


Рис. 1. Формы изолированных кремнекислородных анионов (а) и кремнекислородных цепочек и лент (б) [2,3]

Как показали исследования строения анионов в кристаллических силикатах путем полной рентгенографической расшифровки структуры кристалла, сложные кремнекислородные анионы отличаются не только степенью конденсации кремнекислородных тетраэдров, но и конфигурацией, т. е. относительным расположением тетраэдров в анионе данного состава, так как жесткие направленные связи Si—O—Si не препятствуют вращению кремнекислородных тетраэдров вокруг направления связи [13, 18].

Кремнекислородные анионы могут быть конечных размеров в форме изолированных островных анионов, но могут образовывать бесконечные цепи, ленты, листы или трехмерные каркасы [2, 3].

В табл. 5 и на рис. 1—3 представлены структуры конечных и бесконечных кремнекислородных анионов в зависимости от соотношения числа ионов кислорода и числа ионов кремния в силикате.

Каркасные структуры являются «рыхлыми», они не подчиняются правилам плотнейшей упаковки и состоят из бесконечного трехмерного каркаса связанных между собой тет-

раэдров  $\text{SiO}_4$ . К ним относятся различные модификации кремнезема, полевые шпаты и цеолиты. В каркасе полевых шпатов часть кремния замещена ионами алюминия, а сохранение электронейтральности достигается за счет щелочных, щелочноземельных и других ионов, располагающихся в крупных пустотах. В цеолитах еще менее плотная упаковка, в которой имеются крупные пустоты — каналы.

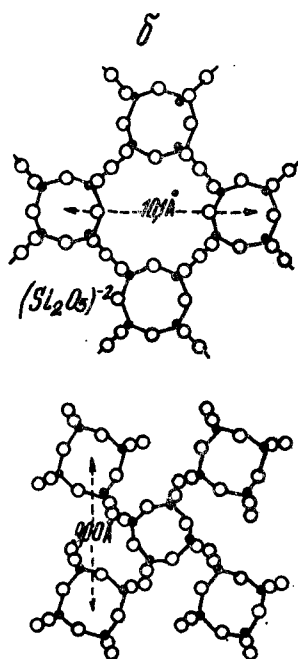
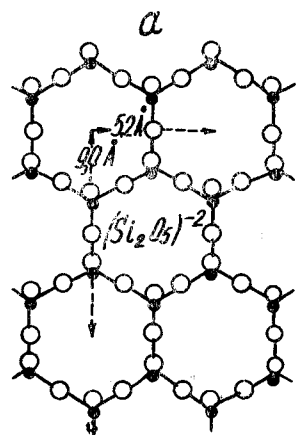


Рис. 2. Кремнекислородный слой гексагонального (а) и тетрагонального типа (б) [2, 3]

Как уже отмечалось, алюминий ввиду большого кристаллохимического сходства с кремнием очень часто изоморфно замещает его и образует общую анионную систему со статистическим или, наоборот, упорядоченным распределением кремне- и алюмокислородных тетраэдров. Столь же часто в кристаллах силикатов алюминий имеет октаэдрическую координацию по кислороду, играя роль катиона-модификатора по отношению к силикатному или алюмосиликатному аниону.

Изоморфное замещение кремния алюминием в кристаллических силикатах облегчается по мере усложнения кремнекислородного аниона. Относительная доля замещенных на алюминий ионов кремния в алюмосиликатах, представляющих собой стехиометрические соединения, меняется и составляет 25% в лентах и цепях, 50% и более в каркасных структурах [3].

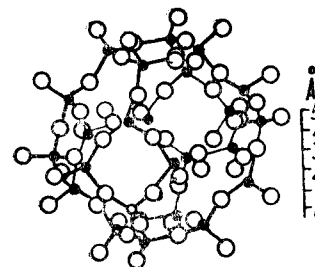


Рис. 3. Один из типов трехмерного кремнекислородного каркаса (ультрамарин) [2, 3]

Согласно Г. И. Жмойдину (по [19]), при соответствующих отношениях  $\text{O}/\text{Al}$  принципиально возможно образование алюмокислородных анионов разной сложности путем полимеризации алюмокислородных тетраэдров. Однако стабильность этих структур неодинакова ввиду кристаллохимической амфотерности алюминия, позволяющей ему находиться в двух координациях с разным типом и энергией связи. На основании изучения природных минералов обнаружено, что алюмокислородные тетраэдры способны участвовать в построении сложнополимеризованных структур только совместно с кремнекислородными тетраэдрами, причем алюмокислородные тетраэдры в этих структурах являются слабыми звеньями.

Устойчивость алюмокислородных тетраэдров в кристаллическом состоянии определяется двумя факторами: отношением  $\text{O}/\text{Al}$  и наличием в структуре стабилизирующих добавок, например кремнезема. Наибольшей устойчивостью обладают алюмокислородные тетраэдры в сложных структурах моноалюминатного состава  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  при отношении  $\text{O}/\text{Al}=2$ . В моноалюминате кальция рентгенографическим [20] и спектроскопическим [21—23] методами обнаружен трехмерный каркас из тетраэдров  $\text{AlO}_4^{5-}$ , аналогичный тридимиту, даже в отсутствие кремнекислородных тетраэдров.

Г. И. Жмойдин считает, что в кристаллических силикатах при мольном отношении  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3=1$  анионов кислорода и

катионов кальция достаточно для нахождения всего алюминия в тетраэдрической координации по кислороду, что приводит к образованию каркаса из связи тетраэдров  $\text{AlO}_4^{5-}$  (анортит  $\text{Ca}[\text{Al}_2^{\text{IV}}\text{Si}_2\text{O}_8]$  и моноалюминат кальция  $\text{Ca}[\text{Al}_2^{\text{IV}}\text{O}_4]$ ). При недостатке кислорода ( $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1$ ) части алюминия не хватает кислорода и он переходит в октаэдрическую координацию по кислороду — в катионное состояние (корунд  $\text{Al}_2^{\text{VI}}\text{O}_3$ , дистен (кианит)  $\text{Al}_2^{\text{VI}}[\text{SiO}_4]\text{O}$ , андалузит  $\text{Al}^{\text{VI}}\text{Al}^{\text{IV}}[\text{SiO}_4]\text{O}$ , силлиманит  $\text{Al}^{\text{VI}}[\text{SiAl}^{\text{IV}}\text{O}_5]$ , муллит  $\text{Al}_4^{\text{VI}}[\text{Al}^{\text{IV}}(\text{Si}_3\text{Al}^{\text{IV}})\text{O}_{20}]$ ). К неустойчивости тетраэдрической координации алюминия приводит и избыток кислорода (гроссуляр  $\text{Ca}_3\text{Al}_2^{\text{VI}}[\text{SiO}_4]_3$ ) [17].

Выполненные за последнее время точные структурные исследования каркасных алюмосиликатных структур — полевых шпатов одинакового состава, но разного происхождения — показали, что во всех изученных структурах тетраэдры (Al, Si)  $\text{O}_4$  существенно искажены по сравнению с идеальной формой, причем степень искажения сильно превышает ошибку измерения. Кроме того, различные полиморфные модификации калиевого полевого шпата отличаются одна от другой степенью упорядочения атомов Si и Al по тетраэдрическим положениям структуры: в высокотемпературном санидине имеет место полностью беспорядочное распределение Al и Si, в то время как в низкотемпературном максимальном микроклине это распределение носит полностью или почти полностью упорядоченный характер. Это сказывается на существенном различии в физических, например оптических, свойствах минералов.

Упорядоченность и неупорядоченность заселения в кристаллических силикатах более крупных, чем тетраэдрические, кислородных полиэдров также находят достаточно отчетливые спектроскопические проявления. Так, в соединениях  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  со структурой шпинели сопоставление ИК-спектров образцов, закаленных от различных температур, позволило сделать вывод о переходе от упорядоченного размещения Mg и Al соответственно по тетраэдрическим и октаэдрическим позициям к неупорядоченному распределению при высоких температурах.

Характер искажения отдельных тетраэдров аналогичен во всех алюмосиликатных структурах с разным характером упорядочения Al, Si. Эти искажения определяются действием

общего баланса структурных сил, таких, как тетраэдрические связи, с одной стороны, и силы притяжения между кислородными атомами полимерных анионов и катионами-модификаторами — с другой. Полагается, что природа Al, Si упорядочения не играет существенной роли при определении геометрии структуры [2, 13].

Таким образом, в кристаллических силикатах переход порядок — беспорядок существенно зависит от их термической предыстории и упорядоченное распределение свойственно низкотемпературным формам. Приближение же к температуре плавления кристаллов приводит к разупорядочению и статистическому распределению ионов, находящихся как в тетраэдрической, так и октаэдрической координациях по кислороду. Изложенное подтверждается тем, что термодинамическая устойчивость структур кристаллических силикатов с повышением температуры уменьшается, на что указывает уменьшение отрицательной величины изобарно-изотермического потенциала, отнесенного к 1 г-иону кислорода. То же самое имеет место при переходе от низкотемпературных модификаций одного и того же минерала, например кварца, к высокотемпературным [24, 25, 26].

Как видно из рассмотренного обзора, данные прямых структурных исследований кристаллических силикатов рентгеноструктурным и электронографическим методами свидетельствуют о том, что силикаты могут быть отнесены к полиэлектролитам, состоящим из полимерных анионов, в которых прочно связаны ковалентными направленными связями ионы кремния (или изоморфно замещающие их ионы алюминия) и кислорода, а также элементарных катионов, связанных с анионами электростатическими силами.

В зависимости от отношения числа ионов кислорода к числу ионов кремния (алюминия) степень полимеризации анионов, структурной единицей которых являются кремне- и алюмокислородные тетраэдры, изменяется. Вся гамма полимерных силикатных анионов от единичного тетраэдра до трехмерного каркаса заключена между отношениями O/Si от 4 до 2.

Размещение ионов в кристаллических силикатах строго закономерно, в них наблюдается ближний и дальний порядок, хотя отмечаются существенные искажения в структурах тетраэдров (Al, Si)  $\text{O}_4$  по сравнению с идеальными и в распределении этих тетраэдров, а также кислородных полиэдров, содер-



жащих другие ионы. В высокотемпературных полиморфных модификациях минералов и с повышением температуры в минералах, не обладающих полиморфизмом, имеет место разупорядоченное, близкое к статистическому распределение отдельных ионов. Это подтверждается понижением термодинамической устойчивости минералов с повышением температуры.

Рассмотрение структуры жидкого, а также стеклообразного состояния силикатов ввиду меньшей корректности данных по изучению их структуры прямыми методами (рентгеновский, электронографический, спектроскопический) осуществляется на основе изучения структур кристаллических веществ, хотя из практики кристаллохимии известны [27] различные случаи структурных превращений при переходе из кристаллического состояния в жидкое.

### СТРУКТУРА ЖИДКИХ (РАСПЛАВЛЕННЫХ) СИЛИКАТОВ

В настоящее время отсутствует модель для жидкости, которая могла бы служить «нулевым приближением» при построении теории жидкостей (в противоположность имеющимся моделям идеального газа и идеального кристалла), что затрудняет ее развитие. Дело осложняется еще и тем, что прямое изучение структуры более или менее сложной жидкости является невыполнимой для эксперимента задачей. В связи с этим на структуру жидкости даже в простейших случаях нет единых взглядов.

Жидкое состояние — промежуточное между кристаллическим и газообразным — существенно изменяется при нагреве: структура жидкости переходит от квазикристаллической вблизи температуры плавления к квазигазообразной вблизи критической температуры. Об этом свидетельствует изменение плотности: во время плавления она уменьшается всего на 10%, а при нагреве до критической температуры — в 2,5 раза. Кроме того, для большинства веществ теплоты плавления составляют лишь малую долю теплоты испарения, измеренной в точке плавления [19, 28].

Дж. Бернал [29] рассматривает жидкость как однородное, связанное силами сцепления, нерегулярно построенное скопление молекул. В нем отсутствуют какие-либо кристаллические участки, а также дырки как молекулярных, так и больших размеров.

Ряд других исследователей [30—32] полагают, что в жидкости сохраняются элементы порядка в расположении атомов, свойственные кристаллам. Однако характерный для твердых веществ дальний порядок здесь не наблюдается. Получаемые из дифракционных данных радиальные функции распределения частиц жидкости свидетельствуют о том, что для ионных жидкостей вокруг каждого иона существует оболочка, содержащая от 3 до 11 других ионов, расположенных на том же самом расстоянии, что и в кристаллическом состоянии. За этой первой координационной оболочкой степень упорядоченности структуры вокруг рассматриваемого иона быстро уменьшается, хотя некоторое подобие порядка и сохраняется во второй и еще в значительно меньшей степени — в третьей координационных оболочках.

Координационные числа в жидкости в отличие от кристаллических тел являются не постоянными числами, характеризующими тип кристаллической решетки, а лишь средними значениями числа ближних соседей и подвержены тепловым флуктуациям. Первое координационное число, соответствующее среднему числу ближайших соседей некоторой частицы, в жидкости флуктуирует примерно на 20% и более, а второе — на 35—40% и более. Столь высокий уровень флуктуации координационных чисел несовместим с представлениями о примерно кристаллической упорядоченности частиц жидкости в малых объемах, и ближний порядок в простых жидкостях следует понимать, по мнению И. З. Фишера [33], лишь в плотностном смысле.

Согласно теории роев или сиботаксисов [35—37], в жидкости наряду с ближним порядком существуют значительно большие области упорядочения, так называемые рои или сиботаксисы, в пределах которых сохраняется порядок, близкий к имеющемуся в твердом теле. С этой точки зрения жидкость представляет собой динамическую совокупность микрообластей (сиботаксисов) различного размера (порядка десятков ангстрем), находящихся в подвижном равновесии, которое обусловлено непрерывным переходом атомов из одной области в другую. Эти области обогащены структурными элементами кристаллов, но не совпадают по составу с этими кристаллами. При плавлении кристалл разделяется на ряд связанных между собой роев. Средний размер сиботаксиса уменьшается с повышением температуры, от которой зависит также и его структура.

В сиботаксисах происходит непрерывное обновление частиц и изменение их числа, а также взаимного расположения. В местах сцепления роев друг с другом обычно существует известное разупорядочение «поверхностных» слоев. Поэтому в каждый данный момент сердцевина сиботаксисов близка к твердому телу, в то время как внешние слои лишены строгой симметрии [38].

Весьма близкими к теории роев или сиботаксисов являются взгляды Уббелоде с сотрудниками [28, 29, 40] о существовании в жидкости атомных или молекулярных группировок — «кластеров», которые находятся в равновесии с единичными атомами или молекулами жидкости. С понижением температуры кластеры становятся более комплексными и относительное содержание их в жидкости растет.

Образование кластеров в жидкости оказывает малое влияние на изменение ее объема, термодинамические свойства также недостаточно чувствительны, чтобы фиксировать образование кластеров в жидкости. Этот эффект может быть уловлен лишь в области резкого изменения количества кластеров с температурой, что имеет место вблизи температуры кристаллизации. Присутствие кластеров даже в малой концентрации оказывает существенное влияние на структурно-чувствительное свойство — вязкость жидкости — и обнаруживается по отклонению температурного изменения вязкости жидкости вблизи температуры плавления от экспоненциальной зависимости.

На протекание аномальных явлений упорядочения структуры в металлах и органических жидкостях, фиксируемых при исследовании изменения вязкости с температурой в предкристаллизационный период, указывают В. И. Данилов [27] и Х. М. Халилов [41].

При плавлении силикатов, имеющих различные по энергии и характеру связи между ионами, их решетка разрушается за счет разрыва более слабых связей между катионами и кремнекислородными анионами.

В силу этого вероятно наличие в жидком силикатном расплаве неразрушенных, хотя и видоизмененных за счет позиционного и ориентационного разупорядочения [28], кремнекислородных анионов наряду со свободными катионами-модификаторами. О присутствии в силикатных расплавах существенно отличных сортов ионов — катионов-модификаторов и кремнекислородных анионов различной сложности  $\text{Si}_x\text{O}_y^{4-}$  — может

свидетельствовать их значительная вязкость при большой электропроводности.

В соответствии с теорией жидкого состояния Я. И. Френкеля [30] высокая электропроводность силикатных расплавов обеспечивается относительно небольшими и подвижными кати-

Таблица 6

Теория решетки в приложении к структуре жидких силикатов [43]

Область состава $\text{Me}_2\text{O}$ , мол. %	Тип присутствующих силикатных частиц
0	Непрерывная трехмерная решетка $\text{SiO}_2$ , малая вероятность термического разрыва связей
0—33	В основной решетке $\text{SiO}_2$ , число разорванных связей равно числу добавленных атомов О. Трехмерная структура существует вплоть до 33% $\text{Me}_2\text{O}$
33	Бесконечные двумерные слои типа <div data-bbox="1491 563 1827 771" data-label="Chemical-Block"> </div>
30—50	Между слоями катионы и ионы $\text{O}^-$ Область слоя (A); некоторое количество цепей типа <div data-bbox="1470 875 1848 1053" data-label="Chemical-Block"> </div>
50	Цепи (B) «бесконечной» длины
50—66	Цепи укорачиваются
66	$\text{SiO}_4^{4-}$

онами-модификаторами. Подтверждается это тем, что числа переноса катионов в ряде бинарных расплавов  $\text{Me}_x\text{O}_y$ — $\text{SiO}_2$  или их сумма при наличии в расплаве нескольких катионов

близки к единице, а высокая вязкость обусловлена наличием в силикатных расплавах относительно крупных и малоподвижных кремнекислородных анионов.

Первая теория о структуре силикатов в приложении к расплавам, основанная на ионных представлениях, так называемая «теория решетки», была сформулирована Энделлом и Хельбрюгге [42]. Основные положения ее могут быть представлены в табл. 6. Согласно этой теории, структура жидких силикатов аналогична структуре кристаллических силикатов.

Таблица 7

Строение жидких силикатов в зависимости от состава по [43]

Область состава $Me_xO_y$ , мол. %	Тип присутствующих силикатных частиц	Примечание
0	Непрерывная трехмерная решетка. Некоторое количество термически разорванных связей. Содержит фракцию молекул $SiO_2$	
0—(10—20)	В основном решетка $SiO_2$ , число разорванных связей приблизительно равно числу добавленных атомов O. Присутствуют фракции молекул $SiO_2$ и радикалы, содержащие $Me^{2+}$	10—12% в системах $Me_2O-SiO_2$ 10—20% в системах $MeO-SiO_2$
(10—20)—33	Либо дискретные силикатные анионы, построенные из шести- или восьмиугольных колец, содержащих силикатные комплексы, либо «айсберги» $SiO_2$ , отделенные друг от друга прокладками силиката, состав которого соответствует 33%-ной структуре	В настоящее время различить невозможно. При любой дискретной анионной структуре катион расположен у ионов $O^{2-}$
33—50	Смесь дискретных анионов $Si_3O_9^{6-}$ и $Si_6O_6^{6-}$ или $Si_4O_{12}^{8-}$ и $Si_8O_8^{8-}$	
50—60	Цепи общей формулы $Si_nO_{(3n+2)}^{(2-)+}$	
66—100	Ионы $SiO_4^{4-}$ и ионы $O^{2-}$	Мало исследованы

Теория решетки в приложении к структуре жидких силикатов не в состоянии объяснить заметное изменение свойств силикатов щелочных металлов в области содержания  $Me_2O$  порядка 10%. Сюда относятся: 1) резкое повышение теплоты активации для вязкого течения [44]; 2) быстрый рост коэффициента расширения с увеличением содержания  $Me_2O$  [45];

3) резкое падение коэффициента сжимаемости с уменьшением содержания  $Me_2O$  [46]; 4) коренная перестройка инфракрасного спектра поглощения образцов системы  $Na_2O-SiO_2$  при 10%  $Na_2O$ . Все эти факты объясняются теорией дискретной анионной структуры силикатных расплавов Бокриса с сотр. [43, 44, 46, 47], построенной на основании изучения бинарных силикатных систем с окислами щелочных и щелочноземельных элементов. По этой теории в структуре силикатных расплавов различают несколько областей составов с разной концентрацией (в мол. %)  $Me_xO_y$  в расплавах  $Me_xO_y-SiO_2$  (табл. 7).

Данная модель строения расплавленных силикатов согласуется с представлением о чисто катионной проводимости: принимается, что все дискретные анионы слишком велики для элементарного участия в переносах, а также учитывается, что вязкость силикатных расплавов обуславливается кремнекислородными анионами, являющимися элементами потока при вязком течении.

Относительно небольшое изменение энергии активации вязкого течения  $E_\eta$  при изменении состава в интервале 50—10%  $Me_xO_y$  объясняется тем, что тип присутствующих силикатных анионов не меняется (рис. 4); строение любого из них определяется наличием кольца  $Si_3O_9^{6-}$  или  $Si_4O_{12}^{8-}$ , и все они имеют одинаковую площадь поперечного сечения. При изменении состава в указанном направлении объем присутствующих в системе анионов постепенно увеличивается, причем длина самого крупного из них (при содержании  $Me_xO_y$  близком к 11%) приблизительно в 7 раз больше, чем самого мелкого (50%  $Me_xO_y$ ). При составах, соответствующих переходу цепочечных анионов в кольцевые, следует ожидать изгиба на кривой зависимости  $E_\eta$  от состава, что подтверждается экспериментальными данными.

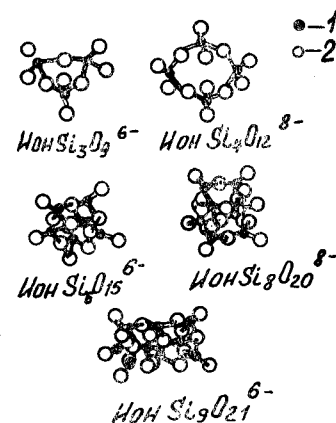


Рис. 4. Образование дискретных анионов из полимеризованных колец, состоящих из 3 и 4 кремнекислородных тетраэдров [43]: 1 — кремний, 2 — кислород

Бокрис [43] считает, что предложенная им модель строения жидких силикатов является в высшей степени идеализированной. На самом деле, угол Si—O—Si в силикатных анионах не обязательно должен точно соответствовать теоретическому значению. Распределение анионов в расплаве будет в какой-то степени беспорядочным. При данном составе в анионной структуре преобладает соответствующий дискретный анион, но он не является единственным. Между стехиометрическими составами, при которых предполагается наличие определенных анионов, расплав, возможно, содержит находящиеся в равновесии смеси анионов, соответствующих ближайшим стехиометрическим составам.

Теория дискретных анионов Бокриса (по [48, 49]) дает наилучшие результаты в описании структурно-чувствительных свойств сложных силикатных расплавов. Она получила широкую известность и нашла большой круг последователей.

За последнее время И. С. Куликов, Г. И. Жмойдин, В. В. Байдов и другие (см. [19]) сделали попытку развить модель дискретных анионов и применить ее к шлаковым составам, включая алюмосиликатные и алюминатные расплавы.

Согласно В. В. Байдову [50], «право на существование» в бинарном силикатном расплаве имеют лишь те дискретные анионы, которым соответствуют прочные конгруэнтные соединения в кристаллическом состоянии. С этих позиций им отвергается существование в силикатных расплавах постулированных Бокрисом цепочечных анионов, а из кольцевых признается существование только ионов  $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$  и  $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{6-}$ .

Г. И. Жмойдин [19] на основе обработки экспериментальных данных Бокриса с сотр. [44] по изучению вязкости и электропроводности бинарных силикатных систем пришел к выводу, что в расплавах имеет место сингулярность свойств, согласующаяся с сингулярностью в кристаллическом веществе. Однако в отдельных случаях сингулярность проявляется нечетко, и во всех случаях отмечено ее смещение.

На основании данных о сингулярности и ее смещении сделаны выводы относительно структуры бинарных силикатных расплавов, которые соответствуют представлениям В. В. Байдова. Однако он считает, что структура анионов в силикатном расплаве определяется катионом, и в расплавах, например  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$  и  $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ , при одинаковых молярных концентрациях  $\text{Me}_x\text{O}_y$  она различна, а вопрос, должны ли

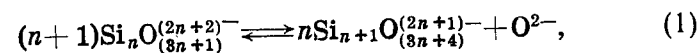
анионы в расплаве обязательно соответствовать конгруэнтно плавящимся соединениям, неясен.

Ричардсон [51], так же как и Бокрис, полагает, что в силикатных расплавах должны сосуществовать различные кремнекислородные анионы. Соотношение их концентраций может быть различным, если не достигнуто равновесие в расплаве, но после достижения равновесия оно становится функцией состава расплава и температуры.

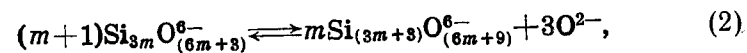
Козакевич [52], исходя из постоянства энергии активации вязкого течения, которая, как он считает, непосредственно зависит от структуры жидкости, приходит к выводу, что структура алюмосиликатных расплавов системы  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  в интервале от температуры кристаллизации до  $1900^\circ\text{C}$  не претерпевает существенных изменений. Снижение вязкости с повышением температуры расплава может быть связано с тем, что при этом увеличивается интенсивность теплового движения, расстояние между полианионами, а следовательно, и удельный объем расплава [18]. Напротив, В. И. Явойский [53] предполагает, что с повышением температуры расплава может происходить разрушение значительного количества кремнекислородных анионов с образованием более простых и более сложных.

Гендерсон [54] полагает, что повышение температуры смещает равновесие между различными анионами, находящимися в расплаве, в сторону ионов меньших размеров.

Равновесие между анионами различной структуры в силикатных расплавах в соответствии с теорией Бокриса может осуществляться по следующим схематичным уравнениям [55] для цепочечных анионов:



где  $n$  — число кремнекислородных тетраэдров в цепочке, а для дискретных анионов, например, построенных из полимеризованных колец, состоящих из трех тетраэдров:



где  $m$  — число полимеризованных колец, входящих в состав анионов.

О. А. Есин с сотр. [56] методом измерения ЭДС расплавленных шлаков при помощи гальванических элементов по



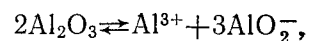
изломам на кривых зависимости ЭДС от содержания  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  установили наличие в силикатных расплавах трех устойчивых кремнекислородных анионов:  $\text{SiO}_4^{4-}$  (до 33%  $\text{SiO}_2$ );  $\text{SiO}_4^{4-} + (\text{SiO}_3^{2-})_n$  (от 33 до 53%  $\text{SiO}_2$ ) и комплекса переменного состава  $\text{Si}_x\text{O}_y^{z-}$  (53—70%  $\text{SiO}_2$ ), что соответствует теории дискретных анионов Бокриса.

О. А. Есиным [57] при установлении распределения кремнекислородных анионов по размерам, размера средней величины аниона и активностей компонентов расплава показана возможность применения во всем диапазоне концентраций кремнезема теории полимеров к расплавленным шлакам.

Как уже отмечалось нами при рассмотрении структуры кристаллических силикатов, алюминий в них может выполнять двоякую роль — сеткообразователя, когда он находится в тетраэдрической координации по кислороду и замещает кремний в структуре анионов, образуя алюмосиликаты, или модификатора. В этом случае ионы алюминия имеют октаэдрическую координацию по кислороду и играют ту же роль, что и другие модификаторы, например магний, кальций, железо. Располагаясь вокруг анионов, они компенсируют их отрицательные заряды, не входя в анионную структуру.

Существование в кристаллических алюмосиликатах алюминия в тетраэдрической и октаэдрической координациях по кислороду с различной степенью замещения ионов кремния на ионы алюминия позволяет предполагать наличие этих двух координаций алюминия по кислороду и в алюмосиликатных расплавах. Однако, поскольку такие расплавы, как правило, не имеют состава стехиометрических соединений и в них по сравнению с кристаллическими имеет место позиционное и ориентационное разупорядочение, степень замещения кремния алюминием и соотношение числа ионов алюминия в тетраэдрической и октаэдрической координации по кислороду может, по нашему мнению, и не соответствовать таковому в кристаллических силикатах.

В. П. Машовец [58, 59], а также А. И. Беляев [60] и С. И. Ремпель [61] указывают на диссоциацию  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в расплаве по схеме



т. е. на одновременное присутствие ионов алюминия в расплаве в катионной и анионной формах (в соотношении 1:3).

В этом случае компенсация трех избыточных зарядов алюмокислородных тетраэдров  $\text{AlO}_4^{5-}$  в структуре расплава происходит за счет трех положительных зарядов четвертого катиона алюминия [62].

О. А. Есин и Б. М. Лепинских [63] по изломам и перегибам на кривых зависимости ЭДС концентрационных цепей без переноса от содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в шлаках, а также на основании анализа диаграмм плавкости предположили существование в расплавах ионов  $(\text{AlO}_2^-)$ ,  $\text{Al}_3\text{O}_7^{5-}$  и  $(\text{Al}_2\text{C}_7^{4-})_p$ .

Предполагается [38, 64—66], что, подобно алюминию в анионной и катионной формах, т. е. в тетраэдрической и октаэдрической координациях по кислороду, в расплаве могут существовать ионы трехвалентного железа, которые могут давать комплексные анионы  $\text{FeO}_2^-$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_4^{4-}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_5^{4-}$ , а ионы двухвалентного железа могут присутствовать в расплаве лишь в форме двухзарядных катионов.

Рассмотренные выше литературные данные о структуре силикатных расплавов свидетельствуют о том, что она сложна и еще недостаточно изучена. Силикатные расплавы сочетают в себе свойства ионных и полимерных жидкостей. При плавлении, по-видимому, не происходит разрушения комплексных кремнекислородных анионов, однако структура их искажается, поскольку в жидком состоянии дальний порядок в расположении ионов нарушается, а остается только ближний порядок.

В соответствии с теорией Бокриса в расплавленных силикатах в противоположность кристаллическим отсутствуют анионы, состоящие из длинных цепей, лент и плоскостей, а существуют дискретные анионы, структура которых определяется содержанием в расплаве кремнезема.

При данных температуре и составе в расплаве присутствуют в равновесных соотношениях дискретные анионы, соответствующие ближайшим стехиометрическим составам. С повышением температуры структура кремнекислородных анионов в силикатных расплавах, по-видимому, упрощается. Для одного и того же состава она менее сложна вблизи критической температуры и усложняется с приближением к температуре ликвидуса. Этим также может быть объяснено температурное изменение вязкости расплава.

Ввиду отсутствия в настоящее время прямых методов изучения структуры жидкости однозначный ответ на характер

пространственного строения анионов в силикатных расплавах при использовании косвенных методов их исследования пока получен быть не может.

Ниже рассматривается структура стеклообразных силикатов, которые представляют собой замороженные жидкости.

### СТРУКТУРА СТЕКЛООБРАЗНЫХ СИЛИКАТОВ

Некоторые силикатные расплавы при охлаждении вследствие резкого роста вязкости и затруднений процесса кристаллизации склонны переохлаждаться и затвердевать, не кристаллизуясь, т. е. переходить в стеклообразное состояние. Согласно представлениям, развиваемым Г. Тамманом [67] и не потерявшим своего значения до настоящего времени, стекло можно рассматривать как переохлажденную, незакристаллизовавшуюся, затвердевшую жидкость. Еще раньше Д. И. Менделеев рассматривал стекло как вещество переменного состава, полученное из незакристаллизовавшегося расплава [68, 69].

В настоящее время нет единого взгляда на строение стекла, хотя предложено большое число гипотез, которые подробно рассмотрены в монографиях О. А. Есина и П. В. Гельда [38], Л. И. Демкиной [70], М. А. Безбородова [71], Г. Роусона [72], А. А. Аппена [73], Н. М. Бобковой [74] и др.

Стеклообразное состояние по сравнению с кристаллическим является термодинамически неустойчивой формой состояния веществ, и повышение подвижности частиц в стекле путем нагрева вызывает его кристаллизацию. Процесс перехода из жидкого состояния в стеклообразное и наоборот не сопровождается существенными изменениями в характере пространственного расположения частиц, слагающих вещество [75], и скачкообразным изменением ряда его свойств, как это имеет место при плавлении или кристаллизации.

При быстром охлаждении фиксируется определенная структура жидкости, «замораживается» неравновесный ближний порядок в расположении частиц, существовавший в расплаве [76].

Чрезвычайно важное влияние на способность расплавов к переходу в стеклообразное состояние оказывает структура кремнекислородных анионов в расплаве. Чем сложнее структура анионов или больше вязкость расплава и ее энергии активации, тем больше способность к стеклообразованию и тем меньшие скорости охлаждения могут быть использованы

при получении из него стекла. Г. Тамман [67] и М. А. Безбородов [71] считают, что теоретически можно было бы любую жидкость превратить в стекло при большой скорости затвердевания, превосходящей скорость кристаллизации, если бы техника эксперимента могла это обеспечить. Это подтверждается в настоящее время получением в стеклообразном состоянии некоторых металлических сплавов [77]. Обычно оценивается возможность получения стекол в условиях, близких к практике стекловарения.

Ряд авторов делали попытки объяснить склонность неорганических веществ к стеклованию на основе учета энергии связи частиц и ее характера [10, 78—83]. Согласно Гольдшмидту, способность к стеклообразованию имеют окислы с отношением радиуса катиона к радиусу аниона кислорода в пределах 0,2—0,4. Пинкус [84] в основу такой способности положил электростатический потенциал иона  $\left(\frac{e_m}{r_m}\right)$  (отношение заряда к радиусу). Дитцель [85, 86] объяснял способность к стеклообразованию силой поля катиона на расстоянии, на котором находится анион кислорода  $\left(\frac{e_m}{r_m + r_o}\right)$ .

Эта характеристика полнее, чем предыдущие, согласуется с экспериментальными данными. Отмечалось, что способность к стеклообразованию обладают окислы, имеющие степень ионности связи менее 50% (см. табл. 3). Мюллер [87, 88] этой причиной объясняет пониженный радиус действия и направленность ковалентной связи.

Роусон [72, 89] обнаружил, что область стеклообразования часто является областью составов с низкой температурой ликвидуса и предложил при оценке возможности стеклообразования рассматривать не только прочность связей, как это предложено Саном [10], но и имеющуюся термическую энергию, необходимую для их разрыва, и показал целесообразность в качестве критерия стеклообразования использовать отношение прочности связи к температуре плавления.

Стевелс, Тернбал и Коэн (по [72]) развили кинетическую теорию стеклообразования, согласно которой стеклообразование вызывается малой скоростью роста кристаллов, малой скоростью образования зародышей кристаллизации или тем и другим. Использование развитого ими математического аппарата приводит к тому же заключению, что и критерий Сана — Роусона.

Однако перечисленные точки зрения на причины стеклования неорганических веществ не являются удовлетворительными, так как экспериментальный материал нередко дает исключения, необъяснимые этими гипотезами.

Как уже отмечалось, стекло является промежуточным звеном между кристаллом с полностью упорядоченным расположением ионов и жидкостью, в которой имеется лишь близкий порядок в расположении ионов, т. е. в ближайших 2—3—4 сферах окружения. Характер ближнего порядка в жидкости является равновесным и меняется с температурой. При значительной скорости охлаждения равновесная структура не успевает устанавливаться и в стекле фиксируется неравновесный ближний порядок, который отвечает более высокой температуре [73, 90].

В температурных границах существования жидкости от критической температуры до температуры кристаллизации структура ее меняется. Согласно кинетической теории жидкости Я. И. Френкеля [30], вблизи критической температуры структура жидкости ближе к структуре газа, чем к структуре кристаллического тела, и имеет наименее упорядоченную структуру, так же как и закаленное от критической температуры стекло [91]. Наоборот, вблизи температуры кристаллизации жидкость и полученное из нее стекло должны иметь наиболее упорядоченную структуру, приближающуюся к структуре кристалла.

Структурные изменения заключаются в изменении типов решеток кристаллитов, роста их во времени и изменении степени ассоциации ионов в неперIODической кремнекислородной сетке.

О структурных превращениях в стеклах с изменением температуры и существовании равновесных структур для данной температуры можно судить по измерениям оптических свойств стекол при различных температурах [92—96]. Время, потребное для установления равновесной структуры в стекле в связи с изменением температуры, резко возрастает с ее понижением [97].

Согласно Н. В. Белову (по [71]), кристаллизация жидкости при охлаждении наступает тогда, когда начинается замена одного только ближнего порядка на дальний порядок путем поворачивания правильных групп, уже существовавших ранее в жидкости, и расположения их параллельно тем, которые находятся в «центре кристаллизации». Она идет тем

легче, чем меньше размер групп. Склонность к стеклообразованию, по Н. В. Белову, увеличивается с изменением отношения  $Si/O$  от  $1/4$  до  $1/2$  вместе с возрастанием вязкости расплавов, сильно изменяющейся от ортосиликатов (с группами  $SiO_4$ ) к каркасным силикатам с бесконечной «вязью»  $(SiO_2)_\infty$ .

Структура реальных стекол отражает технологию получения стекла из шихты. Например, Н. М. Бобкова [98] на основании исследования кинетики формирования стекла в процессе варки пришла к выводу, что структура и свойства его связаны со строением исходного расплава. До охлаждения в нем могут существовать упорядоченные участки, выполняющие роль предзародышевых групп, способствующих кристаллизации. Их количество обуславливается конечной температурой расплава и длительностью плавления. Упорядоченные участки представляют собой остатки неразрушившихся до конца структур исходных веществ. Чем выше температура, тем меньше таких участков, сохранившихся в расплаве.

Как уже отмечалось, в настоящее время нет единых взглядов на природу стеклообразного состояния и на структуру стекла. Из большого числа гипотез наибольшее признание получили гипотеза непрерывной беспорядочной сетки Захариасена [99] и кристаллитная гипотеза А. А. Лебедева [100].

Гипотеза Захариасена опирается на законы кристаллохимии и геометрические соображения. Известно, что в силикатных стеклах основная структурная единица — кремнекислородный тетраэдр — имеет практически те же размеры, что и в кристаллах. Но если в кристаллической решетке взаимная ориентация тетраэдров  $SiO_4$ , образующих кремнекислородные анионы, постоянна и закономерна на всем протяжении, то в стеклах эти группы повернуты относительно друг друга произвольно.

По Захариасену, в сложных стеклах катионы-модификаторы располагаются в пустотах между кремнекислородными тетраэдрами и распределение их имеет статистический характер. Отсутствие симметрии и периодичности в стекле и статистическое распределение ионов-модификаторов придают стеклу изотропность — независимость свойств от направления, в противоположность тому, что имеет место в кристаллах.

Гипотеза Захариасена не объясняет все опытные факты, связанные со строением и свойствами стекол, например, почему стекла дают разные кристаллические фазы и почему всегда образуется ограниченное число фаз, соответствующих фазовым полям диаграмм состояния. Поэтому она может быть принята как общая атомно-структурная схема.

Поскольку стекло может рассматриваться как переохлажденная жидкость, а жидкость, согласно теории Я. И. Френкеля, вблизи точки кристаллизации ближе по своей структуре к кристаллическому телу, чем к газу с его беспорядочным скоплением молекул, то в жидкостях вблизи точки кристаллизации должны существовать области с упорядоченным состоянием частиц, т. е. они должны обладать ближним порядком. Поэтому структура стекла как переохлажденной жидкости не может быть сведена только к беспорядочной сетке. В нем следует ожидать более или менее четко выраженных микрообластей, расположение частиц в которых близко к наблюдаемому в кристаллах. Эти представления о структуре стекла отражаются в кристаллитной гипотезе А. А. Лебедева.

Кристаллитная гипотеза с течением времени совершенствовалась. В настоящее время большинство исследователей полагает, что кристаллиты не представляют собой мелких кристаллов с фазовыми границами, а являются областями упорядочения внутри аperiодической сетки. Обсуждается лишь вопрос об их размерах [69, 101, 102].

Согласно А. А. Лебедеву [102], тепловая обработка стекла вызывает изменение соотношения между упорядоченной и неупорядоченной частью стекла. Нагревание приводит к уменьшению как размеров упорядоченных участков, так и их общего содержания в стекле. Длительное выдерживание стекла при постоянной температуре способствует возрастанию упорядоченности.

По представлениям А. Е. Порай-Кошица, размер кристаллитов равен 10—20 Å, т. е. близок к размерам одной кристаллической ячейки. Однако, чтобы определить структуру кристаллитов рентгенографическим анализом, они должны содержать до  $10^4$  элементарных ячеек. Этим методом установлено лишь, что структурной единицей силикатного стекла является тетраэдр  $\text{SiO}_4$ , более детальной картины атомного строения стекла этот метод дать не может [103].

Излагая современные представления о стеклообразном

состоянии, Маккензи [104] указывает, что как с позиций кристаллитной гипотезы, так и с позиций гипотезы неупорядоченной сетки невозможно объяснить резкие изменения таких свойств стекол, как парциальный молярный объем [105], тепловое расширение [45] и вязкость при содержании в нем 10—20 мол. % металлических окислов [44]. Кристаллитную гипотезу нельзя применять к двухкомпонентным силикатным стеклам всех встречающихся составов, а гипотезу Захариасена — к двойным силикатным стеклам с количеством окислов металлов большим, чем 53 мол. %, так как за этими пределами непрерывная сетка существовать не может. Гипотеза непрерывной беспорядочной сетки применима, по мнению Маккензи, лишь к двойным силикатным стеклам, содержащим от 100 до 80%  $\text{SiO}_2$ . Она оказывается неудовлетворительной (от 80 до 47%  $\text{SiO}_2$ ), и ее нельзя распространять на составы от 47%  $\text{SiO}_2$  и меньше.

Описанные выше резкие изменения ряда свойств стекол хорошо объясняются с точки зрения теории дискретных анионов строения силикатных расплавов, предложенной Бокрисом и описанной нами ранее.

А. А. Аппен [73] считает, что противопоставление различных теорий о структуре стекла не оправдано. Различные взгляды основаны на одностороннем подходе при изучении стекла в различных стадиях незавершенности процесса стеклообразования. По его мнению, в основе теории стеклообразного состояния, как в основах теории газа и твердого тела, должно лежать понятие об идеальном стекле, полученном в равновесных условиях, без дефектов и неоднородностей. Именно структура таких стекол свойственна самой внутренней природе стеклообразного состояния.

Совершенное сложное стекло представляет собой неопределенное химическое соединение кремнезема с другими окислами специфической, непрерывной в трех измерениях, несимметричной структуры.

По А. А. Аппену, наиболее глубокие обобщенные представления о природе стеклообразного состояния могут сложиться лишь на основе учения о физико-химическом равновесии.

В процессе стеклообразования в результате сильно развитого процесса интеграции образуется стекло в форме неопределенного соединения монотонной структуры, соответствующей теории Захариасена. Это есть типичное, в пределе идеальное, стекло.



В случае преобладания процесса химической дифференциации система распадается на определенные соединения и возникает дифференцированная структура. В расплаве и стекле возможно сосуществование обоих типов структур.

Стеклообразная структура может в пределе доходить до состояния химического равновесия или оставаться в разных степенях приближения к нему. Собственно стекло одного и того же состава может различаться разными свойствами.

Физические неоднородности в стекле служат признаком либо незаконченности процесса стеклообразования, либо начала его разрушения.

Таковы, по мнению А. А. Аппена, наиболее приемлемые причины толкования природы стеклообразного состояния. Близких взглядов на строение стекла придерживаются Н. Н. Ермоленко, А. М. Ефимов, С. М. Бреховских [106, 107].

Выше показано, что силикаты состоят из катионов-модификаторов и кремнекислородных анионов, структурной единицей которых является кремнекислородный тетраэдр. Степень сложности структуры анионов зависит от количественного соотношения ионов кислорода и кремния в силикате. Алюминий может изоморфно замещать кремний в структуре анионов, образуя кремнеалюмокислородные анионы, но может и не входить в структуру аниона, а играть роль модификатора.

В кристаллических силикатах пространственное расположение ионов строго закономерно, в нем существует ближний и дальний порядок.

При плавлении происходит разрушение кристаллической решетки силикатов, и в результате позиционного и ориентационного разупорядочения нарушается дальний порядок в расположении ионов. Анионная структура расплава вблизи температуры кристаллизации близка к таковой у кристаллических силикатов, но в ней бесконечные анионы в виде цепей, лент и плоскостей исчезают, по-видимому, разрушаются вследствие теплового движения и заполняются дискретными анионами конечных размеров, состоящими из полимеризованных в различной степени колец. Каждому составу расплавленного силиката соответствует при данной температуре определенное равновесное соотношение анионов со структурой, соответствующей ближайшим стехиометрическим составам. С изменением температуры равновесное соотношение анионов и их структура, по-видимому, изменяется, упрощаясь с повышением температуры. Наименее упорядоченная в

смысле ориентировки тетраэдров и анионов по отношению друг к другу и наиболее простая структура у силикатных расплавов вблизи критической температуры, а наиболее упорядоченная, напоминающая кристаллическую, — вблизи температуры кристаллизации.

Наличие сложных комплексных кремнекислородных анионов в силикатных расплавах обуславливает большую их вязкость и является причиной склонности их к переохлаждению и к переходу из жидкого состояния в твердое без кристаллизации, т. е. в стекло. В стекле замораживается структура жидкости, и в зависимости от температуры исходного расплава и скорости его охлаждения стекло может иметь структуру разной степени упорядоченности.

Несомненный интерес представляет разработка теории идеального силикатного расплава и стекла, обладающего однородной структурой и не имеющего дефектов, в котором проблема структуры решается на атомном уровне. Структуру расплавов вблизи ликвидуса и получаемых из них реальных стекол, с нашей точки зрения, по-видимому, следует рассматривать как структуру идеального расплава (стекла), в которой в предкристаллизационный период формируется дальний порядок, свойственный кристаллическому состоянию.

В связи с этим теория непрерывной беспорядочной сетки Захариасена, вероятно, применима к расплавам и стеклам, полученным из быстро охлажденных расплавов, в которых еще не произошло предкристаллизационное упорядочение, а кристаллитная теория А. А. Лебедева и его последователей — к расплавам и стеклам, полученным из расплавов вблизи ликвидуса путем медленного охлаждения в условиях, близких к промышленным условиям стекловарения. В них произошло в той или иной степени предкристаллизационное упорядочение структуры.

Различие структур упорядоченных и неупорядоченных расплавов и полученных из них стекол должно обнаруживаться путем изучения их структурно-чувствительных свойств в широком интервале температур и составов.

Некоторые сведения о структуре гомогенных силикатных и алюмосиликатных расплавов выше температуры ликвидуса и о ее изменении в зависимости от состава и температуры могут быть получены путем исследования структурно-чувствительного свойства — вязкости.

## Глава 2

### ВЯЗКОСТЬ СИЛИКАТНЫХ И АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ

Вязкость силикатных расплавов и стекол ввиду существенного влияния ее на массо- и теплоперенос и связанные с ними диффузию, электропроводность, кристаллизацию и др. является одним из важнейших физико-химических, а также технологических свойств, тесно связанных с их разнообразным техническим применением [108—110]. Она может изменяться в очень широких пределах — от десятых и сотых долей пуаза (П) в основных расплавах с малым содержанием элементов сеткообразователей при высоких температурах до  $3 \cdot 10^6$  П для кремнезема при температуре плавления  $1720^\circ\text{C}$  [111]<sup>2</sup>. С определенным значением вязкости связаны отдельные технологические операции при варке стекла и его выработке, а также выплавка металлов из руд. Так, например, варка и осветление стекла осуществляются при вязкости около 100 П, выработка различными способами — в интервале  $10^3$ — $4 \cdot 10^8$  П, спекание стекла возможно при вязкости не более  $10^9$  П, отжиг стеклянных изделий — при вязкости около  $10^{13}$  П [113]. Пироскопическая вязкость, т. е. вязкость, при которой происходит «падение пироскопа» (конуса Зегера), согласно М. А. Безбородову [114, 115], равна  $10^7$  П, а температуре ликвидуса — наивысшей температуре, при которой наблюдается равновесие между силикатным расплавом и его первой кристаллической фазой, соответствует вязкость  $10^{2,5}$  П [116].

При высокой вязкости рудных расплавов процессы вос-

<sup>2</sup> По более поздним данным [112], вязкость кремнезема при температуре плавления составляет  $5,7 \cdot 10^7$  П.

становления металлов из них протекают очень медленно; кроме того, медленно происходит разделение фаз шлак — металл, шлак — штейн и со шлаком теряется значительное количество металлов [117]. При вязкости ниже 35 П наблюдается повышенный износ огнеупоров металлургических печей [1]. Оптимальной вязкостью шлаков при выплавке металлов с выпуском шлака через шпур считается около 15 П [118], при выпуске через шлаковое окно — 60 П [119], а при выплавке стали и ферросплавов — 3—7 П [110]. Отсюда видно, что изучение вязкости силикатных расплавов имеет огромный практический, а также научный интерес, так как вязкость силикатных расплавов тесно связана с их структурой.

### ВЯЗКОСТЬ ЖИДКОСТИ

Как известно, вязкость (внутреннее трение) любой жидкости, в том числе и силикатного расплава, может быть определена как сопротивление жидкости ее течению, т. е. перемещению одного ее слоя относительно другого. Когда один слой жидкости движется равномерно относительно другого слоя, на него действует тангенциальная сила  $F$ , которая, как показал Ньютон, пропорциональна площади слоя  $S$  и градиенту скорости  $\frac{dV_y}{dx}$ , измеренному в жидкости по нормали к направлению движения. Коэффициент пропорциональности  $\eta$  называется динамической вязкостью. Таким образом, закон Ньютона для однородного течения в вязкой жидкости имеет вид

$$F = \eta S \frac{dV_y}{dx}.$$

В дальнейшем под термином «вязкость» будет подразумеваться динамическая вязкость, выраженная по системе СГС в пуазах (П).

В международной системе единиц СИ единицей динамической вязкости является  $1 \text{ Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2 = 10 \text{ П} = 0,102 \text{ кг} \cdot \text{с}/\text{м}^2 = 2,86 \cdot 10^{-5} \text{ кг} \cdot \text{ч}/\text{м}^2$  [120].

Вязкость жидкости определяется тепловым движением, размерами и формой ее молекул или ионов, их взаимным расположением, плотностью упаковки и энергией межчастичного взаимодействия.

Для жидкостей, как и для твердых тел, вязкость, определяемая подвижностью частиц, обратно пропорциональна

коэффициенту самодиффузии и резко падает с повышением температуры.

Возникновение в жидкостях пространственных структур, образуемых сцеплением частиц и макромолекул, вызывает резкое увеличение вязкости, которая в таких системах складывается из двух величин: истинной ньютоновской вязкости и структурной вязкости, обусловленной добавочным сопротивлением течению со стороны структурной сетки, которая в стационарном потоке в той или иной степени разрушается.

Учитывая тесную связь между вязкостью и другими физическими и химическими свойствами веществ, Д. И. Менделеев считал [121], что величина внутреннего трения займет важную роль в молекулярной механике, а Н. С. Курнаков с соавт. [122] относил вискозиметрию к числу чувствительнейших методов физико-химического анализа.

Существует несколько теорий [123, 198] относительно механизма вязкого течения жидкости.

Значительный вклад в науку о вязкости сделан Максвеллом [124], который дал определения вязкости и пластичности, создал теорию релаксации и поставил вопрос о возможности принципиального объединения понятий жидкого и аморфного твердого тела.

Согласно его представлениям, одно и то же аморфное тело способно проявлять как свойства текучести, характерные для жидкости, так и свойства упругости на сдвиг, характерные для твердого тела. Если к телу прилагать усилия, то часть их пойдет на преодоление вязкости, а другая часть — на преодоление упругости. В рассматриваемых условиях вполне возможно объединить оба эти свойства — упругость на сдвиг и вязкость.

По Максвеллу, коэффициент вязкости  $\eta$  представляет собой произведение модуля упругости  $\epsilon$  и времени  $\tau$ , которое названо временем релаксации упругих сил:

$$\eta = \epsilon \tau.$$

Он является величиной, пропорциональной динамической вязкости Ньютона.

А. И. Бачинский [125] считает, что вязкость любой жидкости зависит от ее объема, она представляет собой функцию только объема и поэтому не зависит ни от давления, ни от температуры, если они не влияют на объем. Его формула для

значения вязкости жидкостей, выраженная через удельный объем:

$$\eta = \frac{C}{v-w},$$

содержит, кроме объема  $v$ , только константы:  $C$  — значение вязкости при свободном объеме ( $v-w$ ), равном  $1 \text{ см}^3$ , и  $w$  — предельное значение удельного объема жидкости или ее предельный объем. Под свободным объемом понимается разность между объемом, фактически занимаемым атомами, и тем минимальным объемом, который они занимали бы при самой плотной упаковке.

Формула Бачинского позднее теоретически обосновывалась в различных вариантах [126—129]. Она дает хорошие результаты для некоторых неполярных (неассоциированных) органических жидкостей.

Теории вязкости жидкости Френкеля [130—132] и Андраде [133, 134] основаны на представлениях о близости жидкого состояния к твердому. Поскольку при плавлении кристаллов объем получающейся жидкости на 3—10% больше, в ней имеется больший простор для движения колеблющихся частиц из одного положения равновесия в соседнее по сравнению с кристаллом. При этом существенную роль играют процессы образования полостей за счет раздвижения частиц в стороны. В такую полость перескакивающая частица может внедриться без всякой затраты энергии, и эта полость может рассматриваться как «дырка» или вакантный узел — точечный дефект в кристаллической решетке твердого тела. Процесс образования таких дырок возрастает с повышением температуры экспоненциально. При этом сокращается также длительность «оседлой жизни» частиц.

Я. И. Френкель полагает, что элементарный процесс вязкого течения состоит из самопроизвольного перемещения частиц из одного временного положения равновесия в другое. Исходя из этих представлений, он впервые в 1926 г. [130] теоретически вывел экспоненциальную формулу вязкости:

$$\eta = B e^{\frac{E_\eta}{RT}},$$

где  $B$  и  $E_\eta$  — постоянные ( $B$  иногда рассматривают как функцию температуры);  $e$  — основание натуральных логарифмов;  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура.

Эмпирическое уравнение подобного типа для вязкости жидкости было впервые предложено в 1913 г. Гузманом [135].

Уравнение Френкеля, по мнению Мелвина-Хьюза [123], в состоянии полностью описать всю область существования жидкости. Рядом авторов [136—139] установлена применимость его к силикатным расплавам и стеклам. Позже предложено значительное число вариантов экспоненциального уравнения вязкости.

Эйринг и Юэлл [141, 142] вывели уравнение вязкости жидкости, совпадающее с уравнением Я. И. Френкеля, используя математический аппарат химической кинетики и статистической механики. Они рассматривают вязкое течение жидкости, подобно Френкелю, как ряд переходов составляющих ее частиц из одного положения равновесия в другое через энергетические барьеры. При этом они исходят из допущения, что жидкость имеет «свободный объем», складывающийся из множества дискретных «дырок», распределенных беспорядочно по всей массе жидкости. Их размеры могут быть различными, соизмеримыми с ее молекулами. Дырки могут быть и много меньше «единиц течения» — «ассоциированных» молекул, агрегатов, комплексных ионов [130—132, 143, 144]. В соответствии с теорией Андраде [133, 134] в жидкости передача количества движения от одного слоя к другому совершается не при помощи передвижения частиц от одного слоя к другому, как по теории Френкеля, а благодаря временным сочетаниям частиц, совершающих колебания около своих положений равновесия, подвергающихся некоторым смещениям. Таким образом, Андраде рассматривает жидкость как систему осцилляторов. Каждое колебание, происходящее под прямым углом к направлению течения, переносит некоторое количество движения путем соприкосновения колеблющихся частиц с частицами, лежащими в соседних плоскостях.

Выведенная на основании этих представлений формула вязкости жидкости имеет вид

$$\eta V^{1/3} = A e^{C/vT},$$

где  $A$  и  $C$  — постоянные;  $v$  — удельный объем жидкости;  $T$  — абсолютная температура.

Это уравнение, которое формально может быть также сведено к уравнению Френкеля, дает совпадающие с эксперимен-

тальными данными результаты для некоторых жидких газов, металлов и органических жидкостей [137, 140].

Несмотря на различие в представлениях о механизме вязкого течения жидкостей, наиболее распространенные теории, как мы видим, приводят к экспоненциальной зависимости их вязкости от температуры.

Силикатные расплавы, как было отмечено ранее, сочетают в себе свойства ионных и полимерных жидкостей. В них анионная структура в существенной мере зависит от состава, что обуславливает чрезвычайно широкий диапазон изменений зависящей от нее вязкости (от десятых и сотых долей до  $5,7 \cdot 10^7$  П при температуре выше ликвидуса). Данный факт, по-видимому, является причиной того, что вязкость силикатных расплавов рассматривается обособленно от других жидкостей. Тем не менее, согласно Дагласу [147], вязкость стеклообразующих жидкостей не зависит от градиента скорости ее течения, т. е. подчиняется закону Ньютона при значениях вплоть до  $10^{12}$  П. В связи с этим можно полагать, что к силикатным расплавам применимы теории, разработанные для других ньютоновских жидкостей, с их математическим аппаратом.

Де Вайс [151], придерживаясь «дырчатой» концепции вязкости силикатных расплавов, считает, что в них присутствуют различные анионные группы, из которых преобладающая оказывает наибольшее влияние на ход кривой зависимости вязкости от температуры.

Кумар [152] на примере расплавленных боратов и силикатов развил представления А. И. Бачинского о взаимосвязи между вязкостью жидкости и ее свободным объемом [125]. Он предположил, что в кристаллическом теле «дырки» распределены правильно между структурными компонентами. При плавлении форма и размеры их изменяются, а в массе жидкости они распределяются беспорядочно и часть их становится соизмеримой с «единицами течения» жидкости. При постоянных температуре и давлении размеры «дырок» не изменяются.

Применив методы статистической механики для распределения пустот в окисных боратных и силикатных расплавах, он получил следующее уравнение:

$$\lg \frac{\eta}{T} = A + \frac{\gamma V_0}{V},$$

где  $\eta$  — вязкость;  $T$  — абсолютная температура;  $A$ ,  $\gamma$  — постоянные;  $V_0$  — размер дырки;  $\bar{V}$  — средний свободный объем жидкости.

Это уравнение применимо к расплавленным борному ангидриду, щелочным и бариевым боратам, кремнезему и щелочным силикатам. Экспериментальная величина  $A$  согласуется с теоретическими величинами, если  $\bar{V}$  достаточно велик.  $V_0$  определялся из данных вязкости и плотности при различных температурах.

Изложенное выше относится к вязкости гомогенных жидкостей и силикатных расплавов. Если жидкость не гомогенна, а представляет собой разбавленную суспензию, эмульсию или коллоидный раствор, то вязкость такой гетерогенной жидкости  $\eta_{\text{гет}}$  в соответствии с теорией Эйнштейна линейно возрастает с увеличением степени объемного заполнения жидкости дисперсионной фазой  $\varphi$  и не зависит от размеров частиц [28, 145]:

$$\frac{\eta_{\text{гет}}}{\eta} = 1 + 2,5\varphi.$$

В гетерогенных системах жидкость — твердые частицы в процессе вязкого течения при обтекании твердых частиц возникают местные турбулентные возмущения потока, повышающие вязкость жидкости [146]. Это, по-видимому, применимо и к силикатным расплавам.

Методы измерения вязкости силикатных расплавов ввиду широкого диапазона изменения этого свойства ( $10^{-2}$ — $10^7$  П) принципиально различаются. Детальное описание их представлено в работах [293—322].

#### ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВЯЗКОСТИ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ

Для выражения температурной зависимости вязкости стеклообразующих силикатных расплавов и стекол было предложено значительное число эмпирических и ряд теоретически обоснованных уравнений, опирающихся на одну из теорий вязкости жидкости, вкратце рассмотренных нами ранее. Следует подчеркнуть, что согласие расчетной вязкости стеклообразующих силикатных расплавов или стекол с экспериментально найденным ее значением неодинаково для различ-

ных интервалов температур, а следовательно, и значений вязкости.

Одна из первых эмпирических формул зависимости вязкости жидкости от температуры была предложена А. И. Бачинским [153]:

$$\eta = \frac{E}{T^2},$$

где  $E$  — «параметр вязкости» — постоянная величина, зависящая от природы жидкости. Эта формула недостаточно точна, но в ней всего лишь одна постоянная величина.

За независимую переменную вместо температуры он принял [125] удельный объем жидкости и предложил новое уравнение:

$$\eta = \frac{c}{v-w},$$

где зависимость вязкости от температуры проявляется через зависимость от последней удельного объема жидкости.

Одновременно Гузманом [135] было предложено эмпирическое экспоненциальное уравнение, теоретически выведенное позднее Я. И. Френкелем [130].

Формула А. И. Бачинского теоретически была выведена и Филлипсом [154] из уравнения состояния

$$\eta = \frac{3Nh}{M} \frac{1}{v-s},$$

где  $N$ ,  $M$ ,  $h$ ,  $s$  — постоянные;  $v$  — объем.

В 1924 г. Ле-Шателье [155] для температурной зависимости вязкости бинарных и тройных силикатных расплавов и стекол систем  $\text{Na}_2\text{O}$ — $\text{SiO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O}$ — $\text{CaO}$ — $\text{SiO}_2$  в интервале 900—1500°C предложил эмпирическую формулу двойного логарифма вязкости с двумя постоянными  $A$  и  $B$ :

$$\log \log \eta = A - Bt,$$

дающую линейную зависимость этой величины ( $\Pi$ ) от температуры. Иногда опытные данные выражены двумя пересекающимися прямыми. Автор предположил, что точка пересечения их соответствует температуре аллотропического превращения в стеклах, что позднее не подтвердилось.

Н. В. Рулла [156—158] при изучении вязкости доменных шлаков отнес высокотемпературный излом к температуре кристаллизации.

Указанную выше формулу Ле-Шателье для удобства расчетов видоизменил:

$$\log \log \eta = M \frac{t-1000}{1000} + N$$

и рассчитал постоянные уравнения  $M$  и  $N$  для различных типов стекол и стекольных расплавов. Проверка автором этой формулы показала непригодность ее для расчета вязкости стекольных расплавов и стекол при температуре ниже  $800^{\circ}\text{C}$ .

П. П. Лазарев [159] при проверке применимости формул А. И. Бачинского, Ле-Шателье и Филлипса к силикатным расплавам и стеклам в широком интервале температур показал, что уравнение Бачинского не во всем интервале температур удовлетворяет экспериментальным данным, найденным различными авторами для систем  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ . Формула А. И. Бачинского часто удовлетворительно описывает экспериментальные данные при средних значениях температуры. Рассчитанная по нему вязкость совпадает с данными, полученными с помощью уравнения Ле-Шателье, в широком пределе температур, кроме очень высоких [160]. П. П. Лазарев [161] отметил также, что совпадение рассчитанных по уравнению Ле-Шателье и экспериментальных данных зависит от выбора единиц, в которых измеряется вязкость расплавов и стекол. На этот факт позднее обратил внимание Престон [162].

П. П. Лазарев несколько модернизировал уравнение Ле-Шателье:

$$\log \log \frac{\eta}{\eta_0} = A - Bt,$$

где  $\eta_0$ ,  $A$ ,  $B$  — константы.

Это уравнение отличается от видоизмененного уравнения Ле-Шателье тем, что вязкость в нем выражена в некоторой относительной единице вязкости, различной для разных видов расплавов и стекол.

Применимость к силикатным расплавам и стеклам в интервале температур  $1000-1400^{\circ}\text{C}$  формулы как Ле-Шате-

лье, так и ее же с поправкой П. П. Лазарева была подтверждена рядом авторов [163—167], выполнивших измерения вязкости различными методами.

Значительно позже на основе этих формул Хербер [168] предложил два уравнения:

$$\log \left( \frac{10^{18}}{\eta} \right) = A \log \frac{T}{T_2},$$

$$\log \left( \frac{10^{18}}{\eta} \right) = B \log \frac{T_1}{T_2} + C.$$

Первое из них применимо к температурной зависимости вязкости силикатных стекол ниже их температуры плавления  $T_2$ , которой, по мнению автора, соответствует вязкость  $10^{4.8}$  П, а второе уравнение относится к стекольным расплавам. Автор показал [108], что расчет вязкости большого числа стекол и стекольных расплавов по этим уравнениям дает точные результаты.

К. С. Евстропьев [169] при изучении применимости для температурной зависимости вязкости экспериментальных эмпирических уравнений с тремя постоянными величинами: Фульчера [170]

$$\log \eta = a + \frac{\beta}{T} + \frac{\gamma}{T^2},$$

Таммана [171]

$$\log \eta = A + \frac{B}{T - T_0}$$

и Ватертона [172]

$$\log \eta = a + b \frac{e^{\frac{a}{T}}}{T}$$

пришел к выводу, что эти уравнения могут быть заменены хотя и менее точной, но более простой эмпирической и удобной для практики, т. е. для интервала температур, важного в стеклоделии, формулой

$$\log \eta = A + \frac{B}{T^2}$$

с константами  $A$  и  $B$ .



Согласно М. М. Скорнякову [173], проверившему эту формулу на большом экспериментальном материале, она верна в ограниченной области температур. Функция  $\log \eta = f\left(\frac{1}{T}\right)$  линейна лишь в области выше температуры ликвидуса, найденной по соответствующей диаграмме состояния, а ниже ликвидуса температурная зависимость вязкости подчиняется другому закону. Автор объясняет эти различия образованием и ростом кристаллов вблизи температуры ликвидуса. Им было отмечено, что, чем больше склонность стекла к кристаллизации, тем больше вязкость его отклоняется от уравнения К. С. Евстропьева:

$$\eta = Ae^{B/T^2}.$$

Как уже отмечалось, в соответствии с предложенной Я. И. Френкелем кинетической теорией жидкости [130—132] вязкость ее изменяется с температурой по экспоненциальному уравнению

$$\eta = Be^{\frac{E_\eta}{RT}}.$$

Предэкспоненциальный множитель  $B$  по сравнению с  $e^{\frac{E_\eta}{RT}}$  мало изменяется с температурой и в простейшем случае для данной жидкости  $B = \text{const}$ . Широкая экспериментальная проверка этого уравнения показала, что оно справедливо как в области неполимеризованных жидкостей, так и для высокополимеризованных расплавов, неорганических солей и стекол. В частности, показана применимость его к силикатным и алюмосиликатным расплавам, в том числе к переохлажденным, с различным числом компонентов [44, 46, 52, 136—139, 174—177, 183, 184, 205, 208].

Уорд [175] и Стануэрт [176] считают, что энергия активации вязкого течения  $E_\eta$ , рассчитанная по уравнению Я. И. Френкеля, пропорциональна энергии связи между структурными составляющими жидкости. С повышением температуры она убывает.

Престон и Седдон [136] отмечают несколько случаев, когда  $E_\eta$  силикатных стекол имеет отчетливо выраженный максимум при определенной температуре.

А. А. Леонтьева [177] полагает, что уравнение Френкеля в широком интервале температур применимо лишь для простых неассоциированных жидкостей — без направленных свя-

зей. Она предложила для выражения температурной зависимости вязкости силикатных расплавов в принципе не отличающееся уравнение

$$\eta = \frac{K}{\sqrt{23}} e^{\frac{E_\eta}{RT}},$$

где  $K$  и  $\nu$  — постоянные для данного расплава величины.

Весьма интересная попытка связать вязкость силикатных расплавов системы  $\text{Na}_2\text{O}—\text{SiO}_2$  с температурой и составом в широких интервалах была предпринята Барбером [178], который для описания экспериментальных данных [179, 180] предложил уравнение

$$\log \eta = A - BS_0 + \frac{C + DS_0}{2,303RT},$$

где  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и  $D$  — константы, постоянные для каждой из четырех областей составов, определяемых отношением  $S_0 = \text{Si/O}$ . Оно выражается в следующих цифровых значениях: выше 0,435; от 0,435 до 0,400; от 0,400 до 0,345 и ниже 0,345. Эти величины использовались Хаггинсом и Саном [181] для расчета плотности и оптических констант стекол. По оценке автора, при высоких температурах вязкость расплавов  $\text{Na}_2\text{O}—\text{SiO}_2$ , определенная экспериментально, очень хорошо соответствует вычисленным значениям.

По мнению Р. Л. Мюллера [182], сделано немало усилий для нахождения универсального математического выражения количественной зависимости вязкости силикатных систем от температуры. Однако такие попытки не дали достаточно хороших результатов. Лишь для ограниченных областей температур удалось найти более или менее удовлетворительные функциональные зависимости вязкости от температуры при сохранении постоянства входящих в предложенные формулы двух или трех коэффициентов.

Р. Л. Мюллер полагает, что подобного рода эмпирические (формально-математического характера) формулы не дают оснований для расчета энергий активации вязкого течения и отсутствие теоретического обоснования лишает получаемые численные значения «энергии активации» всякого физического смысла.

Теоретически обоснованное выражение Я. И. Френкеля для температурной зависимости вязкости жидкости не всегда удовлетворяет опытным данным. Это оправдывает, с точки зрения Р. Л. Мюллера, мнение о неприменимости в широком

интервале температур простого экспоненциального закона для вязкости стеклообразующих расплавов. Он считает правильной мысль [175, 176] о непостоянстве энергии активации вязкого течения, ее зависимости от температуры, и принципиально недопустимым делать заключения о величине энергии активации по данным эмпирической зависимости вязкости от температуры без предварительного статистического определения величины предэкспоненциального множителя.

Это заключение Р. Л. Мюллера, по нашему мнению, слишком пессимистично. При изучении в широком интервале температур и составов вязкости более 120 оптических стекол было убедительно подтверждено, что в области жидкого состояния справедлива экспоненциальная зависимость их вязкости от температуры [183].

Согласно С. В. Немилову [184], экспериментальные данные по изучению вязкости более 400 стекол различного состава свидетельствуют о том, что температурная зависимость их вязкости в интервале ее значений от  $10^{9\pm 1}$  П и выше подчиняется экспоненциальному уравнению Я. И. Френкеля.

Таким образом, для выражения зависимости вязкости жидкостей и, в частности, силикатных расплавов от температуры наиболее универсальным и теоретически обоснованным является экспоненциальное уравнение Я. И. Френкеля. Оно находится в соответствии с законом распределения Максвелла — Больцмана, описывающим кинетические процессы с преодолением энергетического барьера  $E$  — энергии активации процесса

$$\eta = K \exp\left(\frac{E}{RT}\right).$$

Для рассматриваемого нами случая  $E$  соответствует  $E_\eta$  — энергии активации вязкого течения, величине, постоянной для данного расплава в определенных интервалах температур.

Подобную же зависимость от абсолютной температуры имеют скорость химической реакции и давление пара веществ.

#### ЗАВИСИМОСТЬ ВЯЗКОСТИ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ ОТ ИХ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

Ввиду того что вязкость является важным физико-химическим и технологическим свойством силикатных расплавов и измерение ее представляет известные затруднения, постоян-

но делаются попытки установления взаимосвязи между химическим составом и вязкостью силикатных расплавов.

К настоящему времени имеется большое число экспериментальных данных по определению вязкости промышленных силикатных шлаков и стекол, которые содержат до 15 компонентов, а также синтетических расплавов, содержащих ограниченное число компонентов — от 2 до 5. В последнем случае исследования, как правило, выполнены более тщательно и представляют наибольшую ценность для изучения взаимосвязи между химическим составом и вязкостью силикатных расплавов.

Обзор работ по изучению влияния состава стеклообразующих силикатных расплавов и стекол на их вязкость сделан в монографиях [108, 185—191].

Рассмотрим результаты исследований влияния состава на вязкость стеклообразующих, а затем шлаковых и петруггических расплавов.

Вошборн, Шелтон и Либмен [192] изучили вязкость расплавов и стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}—\text{CaO}—\text{SiO}_2$  в интервале температур 500—1500°C и представили полученные данные для различных температур на концентрационном треугольнике в виде изоком — линий, соединяющих составы, обладающие равной вязкостью при одинаковых температурах. При этом был установлен весьма интересный факт: при высоких температурах изокомы расплавов почти параллельны стороне  $\text{Na}_2\text{O}—\text{CaO}$  треугольника составов. Это свидетельствует о том, что вязкость их сильно зависит от содержания кремнезема и замена  $\text{Na}_2\text{O}$  на  $\text{CaO}$  в этих силикатных расплавах не влияет на вязкость. При низких температурах (вблизи и ниже поверхности ликвидуса для рассматриваемой системы) ход изоком существенно меняется. Они сильно искривлены, прежний их ход сохраняется только для области составов с низкой температурой плавления (рис. 5 для температур 1500 и 900°C).

Существенный интерес представляют проведенные Инглишем [193—196] исследования в интервале 485—1425°C вязкости силикатных расплавов и стекол, полученных путем эквимолекулярной замены на другие окислы в системе  $\text{Na}_2\text{O}—\text{SiO}_2$  — окиси натрия, а в системе  $\text{Na}_2\text{O}—\text{CaO}—\text{SiO}_2$  — окиси кальция.

Им было установлено, что при высоких температурах эквимольная замена  $\text{Na}_2\text{O}$  на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  увеличивает вязкость

расплавов. При низких температурах (1000°C) влияние окиси магния на увеличение вязкости значительно больше, чем  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

С увеличением содержания  $\text{B}_2\text{O}_3$  вязкость расплавов сильно понижается, а для стекол при более низких температурах пропорциональность между увеличением  $\text{B}_2\text{O}_3$  и понижением вязкости не имеет места. Замена  $\text{B}_2\text{O}_3$  на  $\text{SiO}_2$  приводит к повышению вязкости.

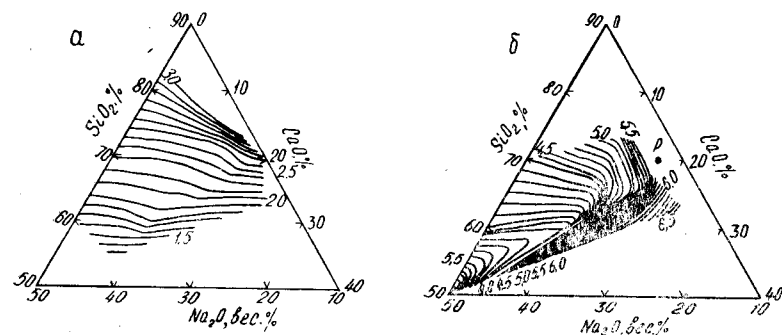


Рис. 5. Вязкость [192]: а — расплавов  $\text{Na}_2\text{O}$ — $\text{CaO}$ — $\text{SiO}_2$ , логарифмы изоком при 1500°C; б — стекол  $\text{Na}_2\text{O}$ — $\text{CaO}$ — $\text{SiO}_2$ , логарифмы изоком при 900°C

Инглишем было также показано, что изотермы вязкости стекол в зависимости от состава имеют экстремальный ход, в то время как для расплавов этих же составов экстремумы не наблюдаются.

На основе полученных данных автор предложил «факторы» для ряда компонентов, при помощи которых можно рассчитать вязкость искоемых стекол при замене в определенных пределах каждого процента окисла исходного состава стекла, вязкость которого известна, на один процент вводимого окисла.

Гельгоф и Томас [197], изучившие в интервале 400—1400°C вязкость силикатных расплавов и стекол, содержащих окислы щелочноземельных металлов при прогрессивной замене в них кремнезема на наиболее распространенные стеклообразующие окислы, пришли к следующим выводам:

— щелочи понижают вязкость больше, чем другие окислы, причем  $\text{Na}_2\text{O}$  в большей мере, чем  $\text{K}_2\text{O}$ ;

— при высоких температурах окись цинка и борный ангидрид понижают вязкость расплавов, а при низких наряду с окисью магния повышают;

— окислы свинца, бария и железа при всех температурах понижают вязкость расплавов и стекол, а глинозем повышает.

Так же как и Инглиш, Гельгоф и Томас разработали метод расчета вязкости расплавов и стекол и предложили соответствующие «константы» для изученных ими окислов.

В более поздних работах [198—203] различных авторов было подтверждено влияние основных стеклообразующих окислов на вязкость расплавов и стекол, найденное в вышеописанных исследованиях, а также то, что добавки оказывают различное влияние на вязкость исходных расплавов и стекол в зависимости от взаимозаменяемого компонента и рассматриваемого температурного интервала. При повышенных температурах, т. е. в области перегретых над ликвидусом стекловых расплавов, изотермы вязкости в зависимости от состава выглядят проще.

Исследования вязкости бинарных силикатных расплавов, содержащих окислы щелочных металлов в интервале 1100—1750°C, выполнены авторами [44, 179, 204], а щелочноземельных металлов в интервале 1400—1800°C — в работах [44, 205—210].

Вязкость тройных силикатных расплавов, содержащих кроме кремнезема окислы  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{TiO}_2$  в интервале температур 1100—1650°C, изучена в работах [207, 209—213], а алюмосиликатных тройных расплавов, содержащих окислы натрия и щелочноземельных металлов в интервале температур 1100—1800°C, — в работах [205, 207—210, 213—220].

На основе накопленного экспериментального материала делались попытки обобщения и систематизации данных. Так, например, при рассмотрении влияния состава стекол на их вязкость Марбо и Вейль [221] считают необходимым учитывать ряд так называемых структурных факторов — отношение размеров аниона к центральному катиону, силы связи в полиэдрах, поляризацию ионов, силу поля катионов, являющуюся функцией их заряда и размеров.

Дингволл и Мур [222] при исследовании влияния на вязкость в широком интервале температур 700—1400°C эквивалентной замены по числу катионов в натрийизвестко-

1. Изменения (уменьшение) вязкости расплавов и стекол в связи с эквивалентной заменой кремнезема окислом одновалентного катиона зависят частично от ионного радиуса замещающего катиона и силы его поля. С увеличением ионного радиуса одновалентного катиона вязкость увеличивается.

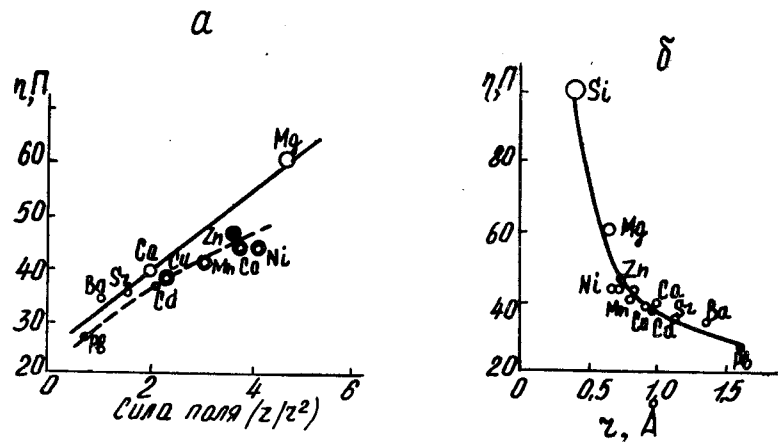


Рис. 6. Зависимость вязкости ( $\eta$ ) расплавов  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  [222]: *a* — от силы поля катионов ( $z/r^2$ ) при частичной эквимольной замене кремнезема на окислы двухвалентных металлов; *б* — от радиуса ионов ( $r$ ) при частичной эквимольной замене кремнезема на окислы двухвалентных металлов при  $1400^\circ\text{C}$

3. Изменение вязкости, вызванное введением «структурообразующего» окисла трех- или четырехвалентного атома или иона, зависит главным образом от силы связи между

О. В. Мазурин с сотр. [223] подтвердили на калиевых стеклах закономерность, которую Дингволл и Мур установили для натриевоизвестковосиликатных стекол.

Первые исследования вязкости ряда составов доменных шлаков, как уже отмечалось нами, были выполнены Фейльдом [188—191]. Однако эти данные, как и выводы о влиянии на вязкость отдельных компонентов шлаков, оказались недостаточно точными и плохо согласовывались с вискозиметрическими данными, полученными позже Маккефери с сотр. [225] для более широкого интервала составов синтетических доменных шлаков. Последние в области высоких температур были подтверждены М. П. Воляровичем [226], а в области низкотемпературной вязкости им были обнаружены весьма существенные расхождения.

Недостаточная согласованность данных по измерению вязкости доменных шлаков и близких к ним по составу синтетических в широком интервале температур наблюдалась и в ряде других случаев [156, 227, 228]. Причина этого была вскрыта исследованиями Л. В. Зверева [229] и заключалась, как уже отмечалось, в том, что указанные выше авторы при измерении вязкости пользовались взаимодействующими с расплавами графитовыми тиглями и датчиками вискозиметров.

Н. В. Рулла [156, 158] при изучении вязкости синтетических шлаков системы  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , а также натуральных доменных шлаков установил, что наибольшей текучестью, т. е. наименьшей вязкостью, обладают в изученной системе шлаки с отношением

$$\frac{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{CaO}} = 0,98 - 1,0.$$

Согласно И. П. Семику [230], в кальцийалюмосиликатных расплавах при постоянном содержании глинозема с увеличением отношения  $\text{SiO}_2/\text{CaO}$  вязкость возрастает, а при сохранении этого отношения постоянным вязкость возрастает с увеличением содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Уменьшение вязкости шлаков

указанной системы при температурах выше 1400°C вызывают добавки MnO и MgO. Такое же влияние оказывает добавка небольших количеств (2—4%) щелочей [231].

М. П. Волярович и Л. В. Зверев [232] при изучении вязкости титансодержащих шлаков пришли к заключению, что шлаки с высоким содержанием двуокиси титана обладают большой текучестью и легкоплавкостью. Она дает возможность получать весьма кислые шлаки с малой вязкостью [233].

Резкое снижение вязкости расплавов системы CaO—MgO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> в интервале температур 1250—1400°C вызывает введение фтористого кальция [234]. Это понижение больше, чем можно было ожидать, если влияние CaF<sub>2</sub> на силикатную структуру рассматривать подобным CaO или MgO. Автор предполагает, что такая аномалия связана с ослаблением электростатических связей между анионами в результате замены в них ионов кислорода на ионы фтора. Это находится в соответствии с данными Баака [235].

Понижение вязкости шлаков при введении в них двуокиси марганца и сульфидов наряду с закисью железа отмечалось в работе [236].

Введение в синтетические шлаки систем CaO—FeO—SiO<sub>2</sub> и MnO—FeO—SiO<sub>2</sub> окиси хрома [237], часто поступающей в промышленные шлаки из огнеупоров, практически не влияет на их вязкость, если она растворяется в расплаве, не нарушая его однородности. Если же окись хрома нарушает однородность шлака и вызывает образование гетерогенной системы, то вязкость расплава возрастает. На возрастание вязкости вследствие гетерогенизации, наступающей при кристаллизации шлаковых расплавов, обращал внимание А. Д. Сокольский [238].

Следует отметить, что у железосодержащих силикатных расплавов, представляющих существенное значение для сталеплавильного производства, цветной металлургии (к этому же типу могут быть отнесены и первичные доменные шлаки), при измерении вязкости имеется ряд особенностей, связанных с наличием в расплаве одновременно окислов двух- и трехвалентного железа. Соотношение между ними значительно меняется в зависимости от состава, температуры и парциального давления кислорода в атмосфере, в которой производятся измерения вязкости.

Изучению вязкости бинарных расплавов FeO—SiO<sub>2</sub> по-

священы исследования [216, 217, 239, 240], а вязкость синтетических и технических железосодержащих расплавов, состоящих из трех и большего числа компонентов, охарактеризована в работах [212, 213, 216, 217, 220, 234, 241—254].

Первые количественные исследования по изучению вязкости петругических расплавов выполнены в 30-х годах текущего столетия. Была изучена вязкость природных расплавленных полевых шпатов [255—257], синтетических расплавов псевдобинарной системы натриевый полевой шпат (альбит) — калиевый полевой шпат (ортоклаз) [258], базальтов и диабазов [259—261] с целью использования их в технологии камнелитейного производства.

М. П. Волярович с сотр. [262—264] сделали попытку установить связь между «коэффициентом кислотности» и вязкостью петругических расплавов. Он пришел к выводу, что у горных пород с одинаковыми значениями коэффициента кислотности изменение вязкости довольно велико и зависит от колебаний в соотношении компонентов в изучавшихся породах.

Б. Х. Хан с сотр. [265, 419—421] установили корреляцию между вязкостью петругических расплавов определенных составов и предложенным ими так называемым «пироксеновым модулем».

Исследовалась в широком температурном интервале также и вязкость многокомпонентных зольных расплавов [266—271].

Д. М. Чижиков [272], суммируя результаты изучения влияния различных компонентов на вязкость технических расплавов, приходит к выводу, что, несмотря на большое количество исследований, накопленный экспериментальный материал не позволяет дать исчерпывающую картину зависимости вязкости шлака от его состава. Можно лишь сделать выводы, что Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, MgO повышают, а FeO, CaO, MnO, BaO понижают вязкость шлака. Шлаки, содержащие много кремнезема, отличаются значительной вязкостью. Кислые шлаки более вязки, чем основные. Суспензированные в основной массе шлака, кристаллизующиеся из него простые и сложные минералы увеличивают вязкость шлака, а наличие в шлаке газов (сернистый газ, пары свинца и цинка) делают шлак менее вязким.

Нередко оценка различными авторами влияния отдельных

компонентов на вязкость силикатных расплавов противоречива. Иногда это происходит вследствие того, что не учитывается гетерогенность расплавов в определенных температурных интервалах изучения вязкости.

Контроль гомогенности расплава при рассматриваемой температуре можно осуществить при наличии диаграммы плавкости изучаемой системы, но это может быть сделано и при наличии данных по вязкости расплава в широком температурном интервале. Как уже отмечалось, Ле-Шателье [155] показал, что двойной логарифм вязкости силикатных расплавов находится в линейной зависимости от температуры, но при определенных температурах наблюдается изменение направления хода прямых функций  $\log \log \eta = f(T)$ .

Н. В. Руллой [158] было показано, что излом, соответствующий наибольшей температуре, связан с кристаллизацией расплава, так как температурные зависимости вязкости гомогенных и гетерогенных кристаллизующихся расплавов различны. М. Я. Остроухов [273] и ряд других исследователей [274, 275] подтвердили, что по данным зависимости вязкости от температуры с помощью уравнения Ле-Шателье или Я. И. Френкеля по соответствующим изломам можно с достаточно высокой точностью  $\pm 10-30^\circ\text{C}$  определять температуру начала кристаллизации гомогенных силикатных и алюминатных расплавов.

Наряду с измерением вязкости различных по составу синтетических и промышленных расплавов делались многократные попытки найти количественную связь между вязкостью силикатных расплавов и их химическим составом [276—287], рассмотренные подробно в [335].

Боттинга и Вейль [292] предложили с использованием принципа аддитивности метод расчета вязкости на основе статистической обработки 2440 вискозиметрических данных различных авторов, относящихся к расплавам 2—6-компонентных систем, по уравнению

$$\ln \eta = \sum_i X_i D_i,$$

где  $X_i$  — мольная доля  $i$ -го компонента;  $D_i$  — эмпирическая «постоянная» для каждого компонента.

Эта «постоянная» зависит от температуры и мольной доли кремнезема в расплаве. Авторами применительно к интервалам мольных долей кремнезема от 0,35 до 0,81 и температур

1200—1800°C для компонентов  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ , окислов щелочных, щелочноземельных, элементов и их алюминатов рассчитаны коэффициенты  $D_i$ . С помощью этих коэффициентов в большинстве случаев получается удовлетворительное совпадение величин измеренных вязкостей с расчетными. Однако отклонение сопоставляемых величин нередко значительно превышает 100%.

Козакевич [206] при изучении вязкости расплавов  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  с концентрацией составляющих компонентов (вес. %):  $\text{CaO} - 0 \div 60$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 0 \div 100$  и  $\text{SiO}_2 - 0 \div 70$  — в широком интервале температур — 1600—2100°C — обнаружил искривление изоком вблизи молярного соотношения  $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ .

Россин, Берсан и Урбэн [205] путем обработки вискозиметрических данных этой системы с использованием экспоненциального уравнения вязкости показали, что при молярном отношении извести к глинозему, равном единице, на концентрационном треугольнике наблюдаются также изломы линий равных значений энергий активации вязкого течения и предэкспоненциального множителя. Автор [206] это объясняет тем, что при соотношении  $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3 < 1$  ионы алюминия в расплаве играют преимущественно роль модификаторов, находясь в октаэдрической координации по кислороду, а при соотношении  $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3 > 1$  ионы алюминия находятся преимущественно в тетраэдрической координации по кислороду и изоморфно замещают ионы кремния в структуре анионов. Допуская, что при одинаковой энергии активации вязкого течения расплавы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , изученные им, имеют одинаковую структуру с бинарными расплавами кремнезем — окислы щелочноземельных металлов, изученными Бокрисом с сотр. [288], Козакевич рассчитывает соотношение в расплаве между ионами алюминия в тетраэдрической и октаэдрической координациях по кислороду  $\text{AlO}_4:\text{AlO}_6$ . Это соотношение, по его мнению, меняется с изменением отношения  $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ , но связи между ним и концентрацией кремнезема в расплаве не было обнаружено.

На основании проведенных исследований автор приходит к выводу, что в промышленной практике даже шлаки, наиболее богатые  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , содержат его меньше, чем это нужно для достижения соотношения  $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ , поэтому в них большинство ионов алюминия находится в тетраэдрической координации по кислороду и выполняет роль сеткообразователя,

повышая вязкость шлака. Однако эта тенденция постепенно смягчается по мере приближения к отношению  $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3=1$ . Этот вывод, по мнению Козакевича, качественно может быть обобщен для всех шлаков типа  $\text{RO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , где  $\text{RO}$  — окислы, в которых металлы находятся в координации 6 или 8 ( $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{MgO}$  и т. д.). Роль этих окислов заключается в разрушении комплексных анионов, состоящих из кремне- и алюмоокислородных тетраэдров. «Разжижающее» же действие  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на шлаки может проявляться при очень высоких содержаниях этого окисла, когда количество ионов  $\text{Al}^{3+}$  с координацией по кислороду, равной 6, станет значительным. Козакевич предполагает, что на основании изложенного можно произвести оценку текучести различных типов шлаков, не прибегая к прямым измерениям.

Аналогичный описанному подход, т. е. допущение структурной аналогии двух- и многокомпонентных расплавленных силикатных шлаков, имеющих одинаковое значение энергии активации вязкого течения, использован Старонкой [289] для определения роли ионов алюминия и магния в структуре трех- и пятикомпонентных силикатных шлаков, тщательно изученных Козакевичем [206], Мейчиным с соавт. [209, 210, 215, 290] и Гофманом [291].

Старонка приходит к выводу, что в расплавленных силикатных шлаках роль сеткообразователя и модификатора могут играть не только ионы алюминия, но и магния, причем обе формы этих ионов находятся в шлаке в динамическом равновесии, положение которого зависит от температуры и состава шлака. Переход ионов  $\text{Mg}^{2+}$  в тетраэдрическую координацию по кислороду практически возможен только после перехода в эту координацию всех ионов алюминия.

Так же, как и Козакевич, Старонка считает, что переход ионов  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в тетраэдрическую координацию по кислороду не зависит от концентрации  $\text{SiO}_2$  в шлаке. Увеличение температуры приводит к частичной деполимеризации анионных комплексов и одновременно к уменьшению части  $\text{Al}^{+3}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в тетраэдрической координации по кислороду (меньшие значения  $E_\eta$  в более высоких температурных областях) [289].

Козакевич же на основе отсутствия заметных, с его точки зрения, изменений  $E_\eta$  с температурой считает, что в структуре силикатных расплавов не наблюдается существенных изменений в пределах от температуры ликвидуса до  $1900^\circ\text{C}$  и

что перестройка  $\text{AlO}_4 \rightleftharpoons \text{AlO}_6$ , если она имеет место, происходит в процессе плавления.

Мейчин и Ханна [290] на основе тщательного изучения вязкости гомогенных силикатных расплавов системы  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , содержащих 40%  $\text{SiO}_2$  и плавящихся при температуре ниже  $1500^\circ\text{C}$ , пришли к выводу, что ионы алюминия аналогично ионам кремния играют в изученных расплавах роль сеткообразователей, и вязкость расплавов определяется степенью полимеризации кремнекислородных и алюмоокислородных тетраэдров. Мерой степени полимеризации, по мнению авторов, является отношение  $R$  ионов кислорода, являющихся общими для полимеризованных тетраэдров, т. е. находящихся между двумя ионами-сеткообразователями, к числу ионов кислорода, находящихся между ионами-сеткообразователями и модификаторами. Это отношение выражается уравнением

$$R = \frac{4-N}{2(N-2)},$$

где  $N = \frac{\text{O}}{\text{Si} + \text{Al}}$ , г-ион.

Авторами установлено, что при постоянной температуре вязкость для изученных составов шлаков, содержащих постоянную концентрацию  $\text{SiO}_2$ , равную 40%, является непрерывной функцией отношения  $R$ .

С нашей точки зрения, более общую взаимосвязь между химическим составом и вязкостью силикатных и алюмосиликатных расплавов следует искать исходя из современных взглядов на структуру силикатных расплавов с учетом экспоненциальной зависимости вязкости от температуры.



## Глава 3

### О ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ СОСТАВОМ, СТРУКТУРОЙ И ВЯЗКОСТЬЮ ГОМОГЕННЫХ СИЛИКАТНЫХ И АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ

Из изложенного выше следует, что силикатные расплавы состоят из свободных катионов, обуславливающих электропроводность, и комплексных кремнекислородных анионов различной сложности, обуславливающих вязкость расплавов и образованных путем полимеризации кремнекислородных тетраэдров, которые являются структурной единицей кремнекислородных анионов.

Как уже отмечалось, среди исследователей нет единого мнения относительно конкретной структуры анионов в силикатных расплавах, которая не может быть изучена непосредственно известными прямыми методами, как в кристаллических силикатах. Предположение Энделла и Хельбрюгге [42, 148] о сохранении в силикатных расплавах структуры кристаллических силикатов (см. табл. 6) не оправдалось.

Исследования Бокриса с сотр. [44] зависимости вязкости бинарных силикатных расплавов, содержащих окислы щелочных и щелочноземельных металлов, от состава и температуры в широком интервале показали, что температурная зависимость вязкости в изученных системах подчиняется уравнению Френкеля и рассчитанная по нему энергия активации вязкого течения в интервале составов 10—50 мол. %  $Me_xO_y$  изменяется плавно (рис. 7, а) и не дает каких-либо отклонений при составах, соответствующих присутствию в расплаве бесконечных цепей, лент или плоскостей, постулируемых Энделлом и Хельбрюгге [42, 148] и наблюдаемых в кристаллических силикатах при содержании в них соответственно 50, 43 и 33 мол. %  $Me_xO_y$ .

Движение в силикатных расплавах анионов, состоящих из бесконечных лент и плоскостей, было бы связано с большой энергией активации. Медленный спад  $E_\eta$  в широком интервале составов (от 10 до 50 мол. %  $Me_xO_y$ ) указывает на малые и постепенные изменения структуры анионов. Это, по мнению Бокриса, свидетельствует о несостоятельности концепции существования в силикатных расплавах беско-

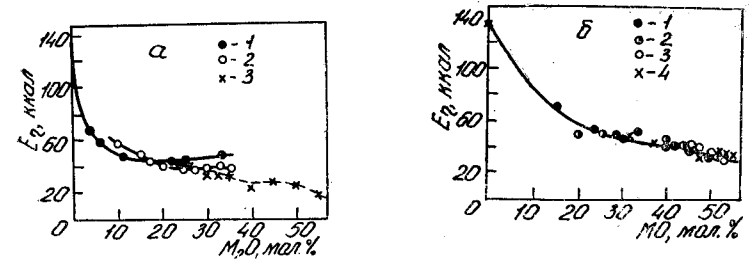


Рис. 7. Зависимость энергии активации вязкого течения ( $E_\eta$ ) от состава бинарных силикатных расплавов [44, 46]. а: 1 —  $K_2O-SiO_2$ ; 2 —  $Na_2O-SiO_2$ ; 3 —  $Li_2O-SiO_2$ ; б: 1 —  $BaO-SiO_2$ ; 2 —  $SrO-SiO_2$ ; 3 —  $MgO-SiO_2$ ; 4 —  $CaO-SiO_2$ .

нечных лент и плоскостей и дало ему основание предположить, что в интервале составов 50—10 мол. %  $Me_xO_y$  в расплаве присутствуют дискретные анионы из полимеризованных по плоскости колец, состоящих из 3 или 4 кремнекислородных тетраэдров (см. рис. 4), имеющих для первого случая общую формулу  $(Si_mO_{6m+3})^{6-}$ , где  $m$  — число колец  $Si_3O_9$ , из которых состоит дискретный анион. При 50 мол. %  $Me_xO_y$   $m=1$ , а при 10 мол. %  $Me_xO_y$   $m=7-8$ .

Существование структур, аналогичных постулируемым Бокрисом дискретным анионам, было обнаружено Н. В. Беловым [150], нашедшим в минерале миларите шестичленные анионы  $(Si_2O_5^{2-})_6$ . Анион  $Si_3O_9^{6-}$ , на базе которого построены дискретные анионы, найден в минералах бенитоите и волластоните [43].

Рассмотрение полученных Бокрисом зависимостей  $E_\eta$  от состава для бинарных систем кремнезем — окислы щелочных и щелочноземельных металлов (рис. 7) показывает, что в пределах каждой группы, особенно группы силикатов щелочноземельных металлов, природа катионов не оказывает

существенного влияния на энергию активации вязкого течения. Можно предположить, что переход к более сложным тройным и четверным системам, составленным из этих окислов и  $\text{SiO}_2$ , не окажет существенного влияния на структуру кремнекислородных анионов, если суммарное содержание  $\text{Me}_x\text{O}_y$  или  $\text{SiO}_2$  в расплаве будет равным (мол.%). Однако если сопоставить кривые  $E_\eta = f(\text{Me}_x\text{O}_y)$  для групп щелочных и щелочноземельных металлов, идущие почти параллельно, то оказывается, что при равных содержаниях  $\text{Me}_x\text{O}_y$  (мол.%)  $E_\eta$  для силикатов двухвалентных щелочноземельных металлов примерно на 15—20 ккал/моль больше, чем для силикатов одновалентных щелочных металлов. Это можно объяснить «мостиковым» эффектом, выражающимся в том, что двухвалентные катионы могут быть связаны с двумя отрицательно заряженными кислородными анионами, расположенными у различных дискретных анионов, что затрудняет относительное движение последних. Это не имеет места в случае одновалентных катионов.

Модель строения силикатных расплавов Бокриса с последующими уточнениями [19, 50] согласуется с представлениями о катионной проводимости в них, а также с тем, что вязкость силикатных расплавов зависит от степени сложности кремнекислородных анионов, которые являются элементами потока при вязком течении.

#### ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ СОСТАВОМ, СТРУКТУРОЙ И ВЯЗКОСТЬЮ ГОМОГЕННЫХ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Для характеристики состава и анионной структуры окисных многокомпонентных расплавов с катионами различной валентности удобнее [323] пользоваться не содержанием в них кремнезема или окислов-модификаторов  $\text{Me}_x\text{O}_y$ , а отношением числа ионов кислорода к числу ионов-сеткообразователей  $\text{O}/\text{Si}$  ( $\text{O}$  и  $\text{Si}$  — число грамм-ионов соответствующих элементов в расплаве). Для силикатных расплавов это отношение получило в литературе название «кислородного потенциала» или «кислородного числа» и используется при рассмотрении структур стеклообразных и кристаллических силикатов; в некоторых случаях используется обратная величина  $\text{Si}/\text{O}$  [324—327].

В связи с тем, что указанное отношение характеризует

структуру анионов силикатов, целесообразно называть его «коэффициентом структуры анионов» (КСА). Этот термин будет использоваться нами в дальнейшем.

В табл. 8 в соответствии с теорией строения силикатных расплавов Бокриса [43] представлена зависимость структуры кремнекислородных анионов силикатных расплавов от содержания в них кремнезема в молекулярных процентах или от КСА.

Таблица 8

Зависимость структуры кремнекислородных анионов силикатных расплавов от содержания в них кремнезема или от КСА

$\text{SiO}_2$ , мол. %	$\text{КСА} = \frac{\text{O}}{\text{Si}}$	Структура кремнекислородных анионов в силикатных расплавах
0 0—33,3	Более 4,0	Свободные анионы кислорода $\text{O}^{2-}$ Единичные кремнекислородные тетраэдры $\text{SiO}_4^{4-}$ и свободные анионы кислорода $\text{O}^{2-}$
33,3	4,0	Единичные кремнекислородные тетраэдры $\text{SiO}_4^{4-}$
33,3—50,0	4,0—3,0	Цепочечные анионы, состоящие из полимеризованных кремнекислородных тетраэдров $\text{Si}_n\text{O}_{(2n+2)}^{2-}$ , где $n$ — число кремнекислородных тетраэдров в цепочке
50,0	3,0	Цепочки из кремнекислородных тетраэдров бесконечной длины или кольцевые анионы, состоящие из 3-х $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ или 4-х $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$ тетраэдров
50—80	3,0—2,2	Дискретные анионы $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ или $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$ или $\text{Si}_m\text{O}_{6m+8}^{6-}$ или $\text{Si}_m\text{O}_{8m+4}^{8-}$ из полимеризованных колец $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ или $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$ . Число колец $m$ в анионе от 1 до 7—8
80—100	2,2—2,0	Каркас из трехмерно связанных кремнекислородных тетраэдров. Число разрывов в каркасе равно числу анионов кислорода, внесенных с $\text{Me}_x\text{O}_y$
100	2,0	Трехмерно связанный каркас из кремнекислородных тетраэдров, соответствующий структуре кремнезема

Поскольку вязкость силикатных расплавов зависит от структуры кремнекислородных анионов, а последняя определяется коэффициентом структуры анионов, рассчитываемым из химического состава, то естественно ожидать зависимость вязкости от КСА.

Такая зависимость для системы  $\text{CaO—MgO—SiO}_2$  при температуре  $1500^\circ\text{C}$  представлена на рис. 8 (кривая 5). Для обработки использованы [328] наиболее достоверные, с точки зрения ряда исследователей [52, 329], данные по изучению вязкости силикатных и алюмосиликатных расплавов системы  $\text{CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  для температур выше температуры их кристаллизации, полученные Мейчиным с сотр.

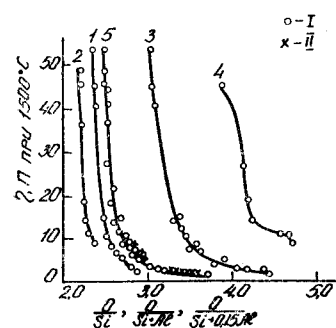


Рис. 8. Зависимость вязкости силикатных и алюмосиликатных расплавов  $\text{CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  при  $1500^\circ\text{C}$  от отношений  $\frac{\text{O}}{\text{Si}}$ ,  $\frac{\text{O}}{\text{Si}+\text{Al}}$  и  $\frac{\text{O}}{\text{Si}+0,75\text{Al}}$  [328]: 1 —  $\frac{\text{O}}{\text{Si}+\text{Al}}$  (15 вес. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); 2 —  $\frac{\text{O}}{\text{Si}+\text{Al}}$  (30%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); 3 —  $\frac{\text{O}}{\text{Si}}$  (15%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); 4 —  $\frac{\text{O}}{\text{Si}}$  (30%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); 5 —  $\frac{\text{O}}{\text{Si}+0,75\text{Al}}$  (0÷30%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). I —  $\text{CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ ; II —  $\text{CaO—MgO—SiO}_2$  ( $\text{CaO—10÷55\%}$ ;  $\text{MgO—0÷30\%}$ ;  $\text{SiO}_2\text{—45÷65\%}$ )

[209, 210, 215, 290] и И. И. Гультьем [330], который несколько расширил область составов расплавов, изученных Мейчиным, и получил весьма близкие результаты. Содержание составляющих компонентов расплавов изменялось в широких пределах (вес. %):  $\text{CaO—10÷55}$ ,  $\text{MgO—0÷30}$  и  $\text{SiO}_2\text{—45÷65}$ .

Как видно из этих данных, вязкость при постоянной температуре является непрерывной функцией коэффициента структуры анионов расплава.

Аналогичная зависимость вязкости от КСА при постоянной температуре наблюдается и для других бинарных и тройных силикатных расплавов. Эта корреляция может быть использована для оценки вязкости силикатных расплавов по КСА, рассчитываемому на основе их химического состава [331].

Более распространены в природе и чаще используются в производственной практике не силикаты, а алюмосиликаты. На основе изучения кристаллических и стеклообразных силикатов было установлено, что ионы алюминия в них в зависимости от координационного числа по кислороду могут играть двоякую роль: при тетраэдрической координации они

изоморфно замещают ионы кремния в кремнекислородных анионах, а при октаэдрической играют роль катионов-модификаторов, т. е. наряду с ионами  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  и др. не входят в анионную структуру, а окружают анионы, компенсируя их отрицательные заряды. Известны случаи, когда в одном и том же силикате (силлиманит) часть ионов алюминия находится в тетраэдрической, а часть — в октаэдрической координации по кислороду [2, 3].

Поскольку вязкость жидкости является структурно-чувствительным свойством, исследование ее может быть использовано как косвенный метод изучения структуры алюмосиликатных расплавов и, в частности, установления в них роли ионов алюминия [328].

Если в алюмосиликатных расплавах все ионы алюминия играют роль сеткообразователей и наряду с ионами кремния образуют кремнеалюмокислородные анионы с изоморфным замещением кремния на алюминий, то коэффициент структуры анионов таких расплавов может быть выражен отношением  $\frac{\text{O}}{\text{Si}+\text{Al}}$ . Если же в этих расплавах ионы алюминия играют роль модификаторов и не входят в анионную структуру, то КСА таких расплавов, как и в случае силикатных, может быть выражен отношением  $\frac{\text{O}}{\text{Si}}$ .

Построение кривых зависимости вязкости от отношений  $\frac{\text{O}}{\text{Si}+\text{Al}}$  и  $\frac{\text{O}}{\text{Si}}$  для алюмосиликатных расплавов и сопоставление их с аналогичными кривыми для силикатных расплавов может показать, правильно ли то и другое предположение о роли алюминия в расплавах.

Такое сопоставление кривых зависимостей вязкости расплавов при  $1500^\circ\text{C}$ , содержащих 0,15 и 30%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , от отношений  $\frac{\text{O}}{\text{Si}+n\text{Al}}$  для  $n=1$  (кривые 1, 2) и  $n=0$  (кривые 3, 4) представлено на рис. 8. При этом использованы результаты измерений вязкости расплавов в системе  $\text{CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  в интервале составов (вес. %):  $\text{CaO—0÷55}$ ;  $\text{MgO—0÷25}$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—0÷30}$  и  $\text{SiO}_2\text{—35÷70}$ , полученные Мейчиным с сотр. [209, 210, 215, 290] и И. И. Гультьем [330].

Совпадение кривых  $\eta=f\left(\frac{\text{O}}{\text{Si}}\right)$  и  $\eta=f\left(\frac{\text{O}}{\text{Si}+n\text{Al}}\right)$  (для силикатных и алюмосиликатных расплавов) независимо от содержания в последних  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в пределах 0—30 вес. %

наблюдается лишь в том случае, когда  $n=0,75$  (кривая 5), т. е. когда  $3/4$  ионов алюминия играют роль сеткообразователей и изоморфно замещают ионы кремния в структуре анионов, а  $1/4$  играет роль модификаторов наряду с ионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . В этом случае КСА алюмосиликатных расплавов выражается отношением

$$\text{КСА} = \frac{\text{O}}{\text{Si} + 0,75 \text{ Al}}.$$

В других случаях, т. е. при  $n=0$  и  $1$ , функции зависимости вязкости от состава для алюмосиликатных и силикатных расплавов не совпадают, хотя при постоянном содержании  $\text{Al}_2\text{O}_3$  вязкость расплавов является непрерывной функцией отношений  $\frac{\text{O}}{\text{Si} + n \text{ Al}}$  (см. рис. 8).

На рис. 9, а представлен концентрационный треугольник  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , на котором нанесены изокомы расплавов, содержащих (вес. %):  $\text{CaO} - 20 \div 50$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 0 \div 30$  и  $\text{SiO}_2 -$

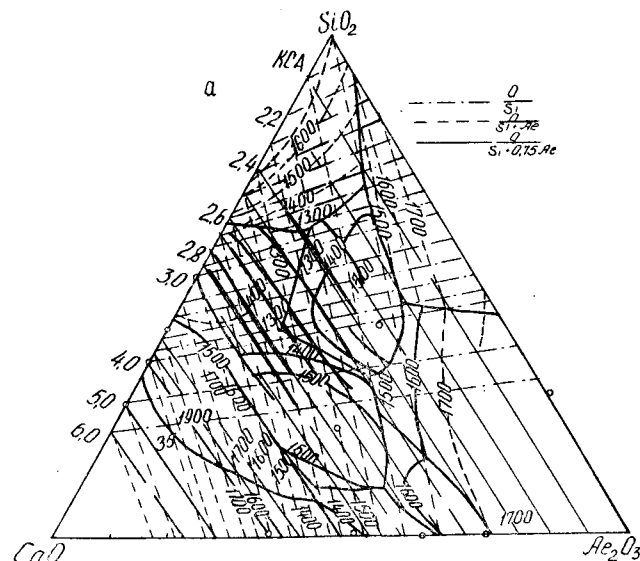
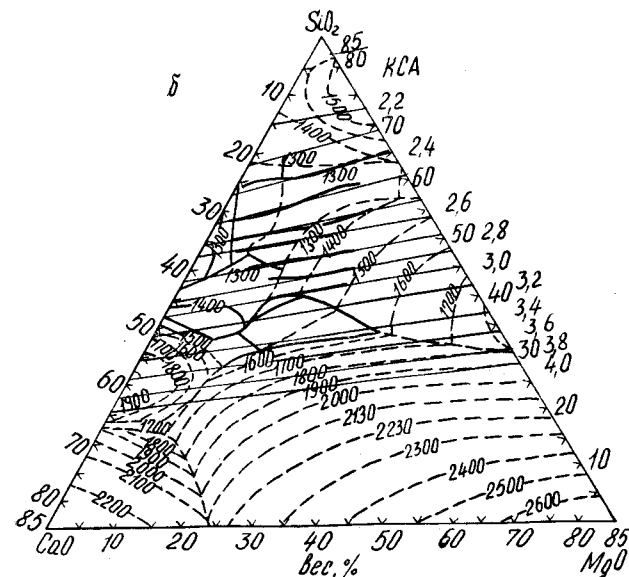


Рис. 9. Диаграмма состояния: а — расплавов  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-20 \div 50$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 0 \div 30$  и  $\text{SiO}_2 - 35 \div 65$ , и изолиниями отношения  $\frac{\text{O}}{\text{Si} + n \text{ Al}}$  для  $n=0, 0,75$  и  $1$ ; б — расплавов  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (15  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) с изокомы при  $1500^\circ\text{C}$

$35 \div 65\%$  при  $1500^\circ\text{C}$  и изолинии  $\text{КСА} = \frac{\text{O}}{\text{Si} + n \text{ Al}}$  при  $n=1, 0,75$  и  $0$ . Эти изолинии представляют собой прямые, соединяющие на сторонах концентрационного треугольника точки с одинаковыми указанными отношениями. Как видно из этого рисунка, изокомы гомогенных расплавов рассматриваемой системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  совпадают с изолиниями КСА лишь при  $n=0,75$ .

То же самое имеет место и для гомогенных расплавов системы  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (рис. 9, б) с  $15\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ . Функциональная зависимость вязкости от  $\text{КСА} = \frac{\text{O}}{\text{Si} + 0,75 \text{ Al}}$  при постоянной температуре и совпадение кривых  $\eta = f\left(\frac{\text{O}}{\text{Si} + 0,75 \text{ Al}}\right)$  для алюмосиликатных расплавов с кривыми  $\eta = \varphi\left(\frac{\text{O}}{\text{Si}}\right)$  для силикатных имеют место в интервале



$\text{SiO}_2$  с изокомы при  $1500^\circ\text{C}$ , содержащих, вес. %:  $\text{CaO} - 20 \div 50$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 0 \div 30$  и  $\text{SiO}_2 - 35 \div 65$ , и изолиниями отношения  $\frac{\text{O}}{\text{Si} + n \text{ Al}}$  для  $n=0, 0,75$  и  $1$ ; б — расплавов  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (15  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) с изокомы при  $1500^\circ\text{C}$

температур от 1250 до 1550°C (рис. 10, а). На этом рисунке кроме экспериментальных точек и построенных по усредненным данным кривых зависимости вязкости гомогенных расплавов от КСА проведены границы, соответствующие отклонениям  $\pm 10$  отн. % от каждой усредненной кривой.

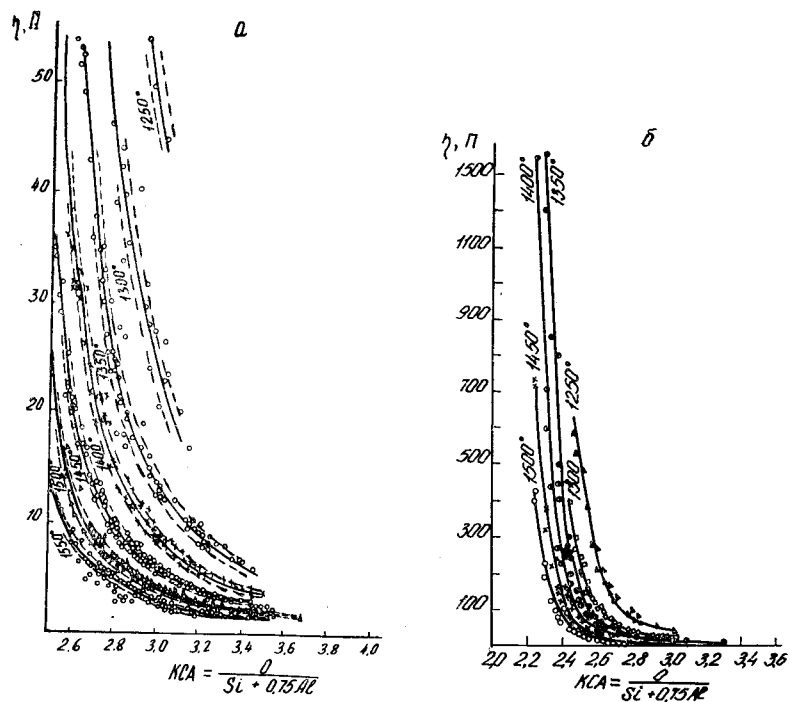
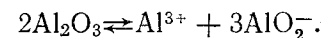


Рис. 10. Зависимость вязкости расплавов системы  $\text{CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  от  $\text{КСА} = \frac{\text{O}}{\text{Si} + 0,75 \text{ Al}}$  при постоянной температуре [331]: а — с границами отклонений  $\pm 10\%$  в интервале КСА 2,5÷3,7; б — в интервале КСА 2,2÷3,3 ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 30\%$ )

Как видно из этих данных, все экспериментальные точки, за редким исключением, касающимся главным образом максимальной температуры 1550°C, с точностью  $\pm 10\%$  укладываются на усредненные кривые  $\eta = f(\text{КСА})$ . Аналогичная зависимость для более широкого диапазона вязкости пред-

ставлена на рис. 10, б. Это свидетельствует о том, что в рассматриваемых расплавах в широком интервале температур и концентраций составляющих компонентов  $3/4$  ионов алюминия аналогично кремнию находятся в тетраэдрической координации по кислороду (в анионной форме) и изоморфно замещают его в структурах анионов, а  $1/4$  — в октаэдрической (катионной форме) и отношение  $\text{КСА} = \frac{\text{O}}{\text{Si} + 0,75 \text{ Al}}$  выражает анионную структуру как силикатных, так и алюмосиликатных расплавов системы  $\text{CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ .

Соотношение ионов алюминия в силикатных расплавах в катионной и анионной форме, как уже отмечалось нами, соответствует взглядам В. П. Машовца [58, 59], а также А. И. Беляева [60] и С. И. Ремпеля [61], согласно которым диссоциация глинозема, рассматриваемого как алюминат алюминия, в криолито-глиноземных расплавах протекает по уравнению



Согласно этой схеме, нейтрализация трех избыточных отрицательных зарядов у трех ионов алюминия в тетраэдрической координации по кислороду не требует введения в расплав посторонних ионов-модификаторов. Эти заряды могут компенсироваться одним ионом-модификатором  $\text{Al}^{3+}$ , находящимся в октаэдрической координации по кислороду.

Поскольку вязкость силикатных и алюмосиликатных расплавов определяется структурой их анионов, а последняя характеризуется коэффициентом структуры анионов, то следует ожидать, что при одном и том же КСА независимо от соотношений в расплаве составляющих компонентов вязкость их при соответствующих температурах должна быть одинакова.

Это подтверждается данными рис. 9, 10, а также табл. 9, где представлены обработанные нами [328] результаты Мейчина и И. И. Гулятя по изучению вязкости гомогенных расплавов системы  $\text{CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  в интервале температур 1300—1550°C, имеющих постоянный КСА в пределах  $3,00 \pm 0,04$ . Содержание отдельных компонентов в расплавах изменяется следующим образом:  $\text{SiO}_2$  — 25÷55%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 0÷35%;  $\text{CaO}$  — 25÷40% и  $\text{MgO}$  — 5÷20%, а вязкость их при одной и той же температуре остается постоянной в пределах

Таблица 9

Состав, вязкость и коэффициент структуры анионов расплавов системы  $\text{CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  в интервале температур 1300—1550°C

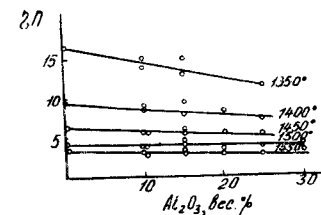
Химический состав расплавов, вес. %				KCA = $\frac{O}{Si+0,75 Al}$	Вязкость ( $\Pi$ ) при температурах, °C					
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO		1300	1350	1400	1450	1500	1550
55	—	35	10	2,96	28,0	15,5	9,3	6,2	4,2	3,5
55	—	30	15	2,99	—	16,5	9,5	6,5	4,3	3,3
55	—	25	20	3,03	26,5	16,5	10,0	6,2	4,3	3,3
50	5	35	10	2,96	23,8	14,2	9,1	6,1	4,4	—
50	5	30	15	3,00	20,5	12,6	8,2	5,6	4,2	—
50	5	25	20	3,04	23,6	12,1	8,1	5,5	3,9	—
45	10	35	10	2,98	25,0	15,0	9,0	5,5	3,9	3,1
45	10	35	10	2,98	27,5	16,0	10,2	6,9	4,6	—
45	10	30	15	3,01	24,0	13,8	8,6	5,5	3,9	2,6
45	10	30	15	3,01	23,0	13,4	8,8	5,9	4,1	—
45	10	25	20	3,04	39,0	14,1	7,6	5,3	3,9	3,0
45	10	25	20	3,04	—	—	8,4	5,4	3,9	—
40	15	35	10	2,99	28,4	15,0	9,5	6,1	4,5	3,8
40	15	35	10	2,99	27,4	16,3	10,0	6,5	4,3	—
40	15	30	15	3,02	24,0	13,0	7,9	5,5	3,9	2,8
40	15	30	15	3,02	22,1	12,7	8,0	5,3	3,7	—
35	20	35	10	3,00	—	—	8,2	5,3	3,2	2,8
35	20	30	15	3,04	27,4	14,4	8,3	5,4	3,5	2,2
35	20	30	15	3,04	—	—	8,9	5,7	3,9	—
30	25	40	5	2,97	—	—	—	—	4,4	3,2
30	25	35	10	3,01	—	11,4	6,9	5,1	3,9	2,5
25	30	35	10	3,02	—	—	—	7,8	3,9	2,8

$\pm 10 \div 15\%$ . Отмеченные отклонения значений вязкости от постоянной величины могут быть объяснены не только возможной погрешностью измерений вязкости, но и, как будет показано ниже, неравноценностью алюмоокислородных и кремнеокислородных тетраэдров в структуре анионов. Это отмечается и при рассмотрении каркасных структур кристаллических алюмосиликатов, где частичная замена кремния на алюминий уменьшает жесткость каркаса [13]. При постоянном KCA вязкость алюмосиликатных расплавов по сравнению с силикатными несколько снижается, примерно пропорционально увеличению в них содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 11). Это становится заметным при понижении температуры расплава.

Та же картина сохранения в известных пределах постоян-

ства вязкости расплавов при изменении соотношения в них составляющих компонентов, но при неизменном коэффициенте структуры анионов имеет место и для других значений этого коэффициента. Например, при содержании отдельных компонентов в расплавах в пределах, %:  $\text{SiO}_2$  —  $34 \div 58$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  —  $0 \div 25$ ;  $\text{CaO}$  —  $20 \div 40$  и  $\text{MgO}$  —  $4 \div 20$  — и  $\text{KCA} = 2,87 \pm 0,02$  отклонение вязкости гомогенных расплавов от средних значений в интервале температур 1350—1500°C не превышает  $\pm 5\%$  [331]. Это указывает на то, что установлен-

Рис. 11. Зависимость вязкости алюмосиликатных расплавов при постоянных температурах и  $\text{KCA} = 3,0$  от содержания в них  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [328]



ная А. З. Голиком и Д. Н. Карликовым [332] на примере амальгамных систем тесная взаимосвязь между вязкостью жидкостей и их структурой применима к силикатным системам. Эти авторы путем анализа кривых атомного распределения растворов показали, что изовязкостные жидкости, у которых имеет место полное совмещение кривых температурной зависимости вязкости, обладают одинаковым ближним порядком, т. е. одинаковой структурой.

На основании изложенного можно сделать вывод, что силикатные и алюмосиликатные расплавы, имеющие одинаковые коэффициенты структуры анионов, обладают одинаковой анионной структурой, обуславливающей вязкость, и являются изовязкостными жидкостями.

Таким образом, рассчитываемый из химического состава расплава KCA характеризует вязкость гомогенных силикатных  $\text{CaO—MgO—SiO}_2$  и алюмосиликатных  $\text{CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  расплавов в широком интервале температур и концентраций составляющих компонентов и может использоваться для ее определения с достаточно высокой степенью точности ( $\pm 10 \div 15\%$ ), если учесть, что обычно высокотемпературные измерения вязкости выполняются с точностью, не превышающей  $\pm 3\text{—}5$  отн. %.

Разброс точек на кривых  $\eta = f(\text{KCA})$  (рис. 10) при различных температурах несколько увеличивается с умень-

шением коэффициента структуры анионов ниже 3,0. Это может быть связано с тем, что алюмокислородный тетраэдр, в центре которого находится трехвалентный ион алюминия  $AlO_4^{5-}$ , не равноценен по величине заряда кремнекислородному тетраэдру  $SiO_4^{4-}$ , кроме того, что более важно [2], он больше по размерам<sup>3</sup>, поэтому присутствие алюмокислородных тетраэдров в кремнекислородных анионах несколько разрушает их структуру [13, 333]. Это особенно должно сказаться в случае образования трехмерных пространственных анионных структур и при повышении удельного содержания алюмокислородных тетраэдров в анионах по сравнению с кремнекислородными, когда отношение  $AlO_4/SiO_4$  в расплаве приближается к единице.

Трехмерное связывание при полимеризации кремнекислородных тетраэдров в соответствии с теорией Бокриса начинается при  $KCA < 3$  и интенсивно развивается при  $KCA < 2,5$ , так как в интервале  $2,5 < KCA < 3$  происходит полимеризация колец, например, из 3 тетраэдров  $Si_3O_9^{6-}$  по плоскости кольца с образованием димерных анионов  $Si_6O_{15}^{6-}$ , соответствующих  $KCA = 2,5$ , а в интервале  $2,15 < KCA < 2,5$  число полимеризованных колец  $Si_3O_9^{6-}$ , входящих в состав аниона, быстро увеличивается от 2 до  $7 \div 8$  [43].

Как уже отмечалось, в расплавах с постоянным коэффициентом структуры анионов наблюдается некоторое снижение вязкости с повышением содержания глинозема (рис. 11). Отклонение от средних значений вязкости алюмосиликатных расплавов при  $KCA = 3,00 \pm 0,04$  для расплавов с 10 и 30%  $Al_2O_3$  составляет соответственно около 5 и 15%. Причем среднее отклонение примерно пропорционально содержанию глинозема в расплаве и несколько увеличивается с уменьшением температуры.

Неравноценность алюмокислородных тетраэдров по сравнению с кремнекислородными, хотя они и замещают изоморфно последние в анионах, особенно отчетливо видна, если расширить диапазон концентраций  $Al_2O_3$  в гомогенных алюмосиликатных расплавах и рассмотреть данные Козакевича

<sup>3</sup> Среднее расстояние между ионами  $Si^{4+}$  и  $O^{2-}$  в кремнекислородных тетраэдрах в кристаллических и стеклообразных силикатах составляет соответственно 1,60 и 1,62 Å, а между ионами  $Al^{3+}$  и  $O^{2-}$  в алюмокислородных тетраэдрах — 1,70 и 1,72 Å [215].

[52] по изучению вязкости расплавов  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$  в интервале температур 1600–2000°C и концентраций составляющих компонентов, %:  $CaO - 0 \div 60$ ;  $Al_2O_3 - 0 \div 100$ ;  $SiO_2 - 0 \div 70$ .

На концентрационных треугольниках системы  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$  (рис. 12, а и б) представлены изокомы Козакевича для температур 1700 и 1900°C, там же нанесены рассчитанные нами изолинии коэффициента структуры анионов

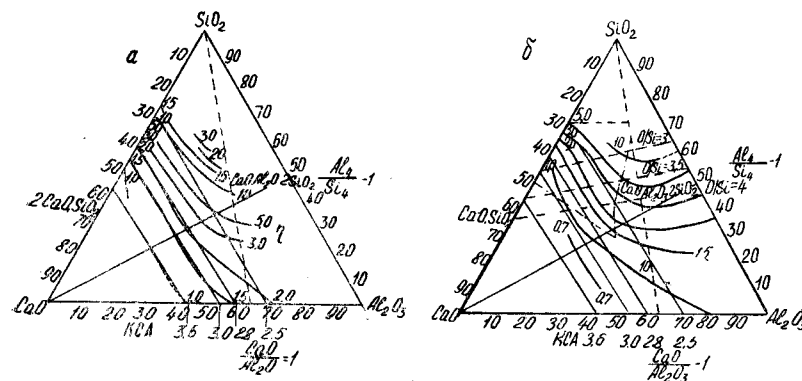


Рис. 12. Изолинии  $KCA = \frac{O}{Si + 0,75 Al}$  и изокомы расплавов системы  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ : а — при 1700°C; б — при 1900°C [335]

$KCA = \frac{O}{Si + 0,75 Al}$  и прямая, соответствующая составам, для которых соотношение концентраций ионов алюминия находящихся в тетраэдрической координации по кислороду, к ионам кремния равно единице.

Как видно из этих данных, при  $KCA > 3$ , когда в расплаве отсутствует трехмерное связывание при полимеризации кремнекислородных и алюмокислородных тетраэдров и существуют только цепочечные анионы, а также при преобладании в анионах кремнекислородных тетраэдров перед алюмокислородными, т. е. при  $\frac{AlO_4}{SiO_4} < 1$ , изокомы параллельны изолиниям коэффициента структуры анионов. При  $KCA$  менее 3, а также с увеличением относительного количества тетраэдров алюминия в расплаве при приближении к линии



$\frac{AlO_4}{SiO_4} = 1$  происходит искривление изоком. Для составов с  $\frac{AlO_4}{SiO_4} > 1$  вязкость гомогенных расплавов меньше, чем найденная, в соответствии с КСА.

Объясняя факт искривления изоком, Козакевич полагает [52, 334], что при молекулярном соотношении  $\frac{CaO}{Al_2O_3} > 1$  все ионы алюминия в расплаве находятся в тетраэдрической координации по кислороду, а при снижении этого отношения ниже единицы вследствие недостатка ионов кислорода, вносимых в расплав с CaO и необходимых, с его точки зрения, для перевода ионов  $Al^{3+}$  в тетраэдрическую координацию по кислороду, часть ионов  $Al^{3+}$  переходит из тетраэдрической координации в октаэдрическую, что и вызывает снижение вязкости расплавов.

Такое объяснение представляется недостаточно убедительным [335]. Во-первых, нахождение в рассматриваемых расплавах всех ионов алюминия в тетраэдрической координации по кислороду при  $\frac{CaO}{Al_2O_3} > 1$  противоречит экспериментальным данным по изучению их вязкости как Мейчина

с сотр. и И. И. Гулятья, так и самого Козакевича, а именно хорошему совпадению изоком с изолиниями  $KCA = \frac{O}{Si + 0,75 Al}$

в области отношения  $CaO:Al_2O_3 > 1$  при отсутствии трехмерного связывания тетраэдров  $SiO_4$  и  $AlO_4$  в анионах (рис. 9 а, 12, а также рис. 13, где для расплавов с содержанием  $Al_2O_3 \leq 30\%$ , по данным Козакевича, построена зависимость  $\eta = f\left(\frac{O}{Si + 0,75 Al}\right)$  в интервале температур 1700—

Рис. 13. Зависимость вязкости гомогенных расплавов системы  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$  от  $KCA = \frac{O}{Si + 0,75 Al}$  при постоянной температуре и содержании  $Al_2O_3 \leq 30\%$  [340]

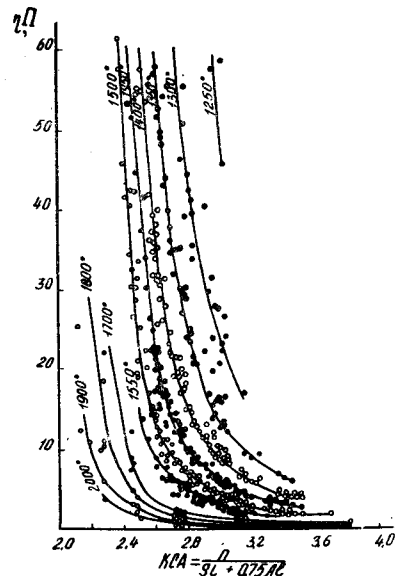


Таблица 10

Зависимость вязкости гомогенных расплавов  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  ( $SiO_2 - 35 \div 70\%$ ;  $Al_2O_3 - 0 \div 30\%$ ;  $CaO - 0 \div 55\%$ ;  $MgO - 0 \div 25\%$ ) от коэффициента структуры анионов  $KCA = \frac{O}{Si + 0,75 Al}$  в интервале температур 1250—2000°C

КСА	Вязкость (П) при температурах, °С										
	1250	1300	1350	1400	1450	1500	1600	1700	1800	1900	2000
2,20	30900	14800	5620	2510	1410	760	200	56,2	22,4	8,0	4,5
2,25	12000	4670	2040	1260	692	380	57,5	17,8	8,9	4,5	2,9
2,30	5250	2090	1120	690	390	224	31,6	10,2	5,8	3,3	2,0
2,35	2630	1200	690	400	224	135	22,4	7,8	4,6	2,8	1,9
2,40	1400	850	425	250	140	80	17,0	6,3	3,9	2,4	1,6
2,45	870	425	240	145	85	45	13,5	5,3	3,3	2,1	1,45
2,50	525	250	160	90	53	28	10,5	4,6	2,8	1,9	1,30
2,55	324	166	100	60	35	20	9,1	4,1	2,5	1,7	1,20
2,60	230	115	66	40	22,4	13,8	7,4	3,7	2,3	1,5	1,07
2,65	160	83	46	28	17,4	10,7	6,5	3,4	2,1	1,4	1,0
2,70	115	63	35	22,4	13,8	9,1	5,6	3,1	1,9	1,3	0,9
2,75	93	50	29	18,0	11,6	7,9	5,0	2,9	1,8	1,2	0,85
2,80	76	43	24,5	15,0	10,0	6,8	4,6	2,7	1,7	1,1	0,78
2,90	57	31,2	17,6	11,5	7,6	5,3	3,8	2,3	1,4	1,0	0,68
3,00	45,4	23,2	13,7	9,0	6,0	4,2	3,2	2,0	1,3	0,85	0,60
3,10	(24,5)*	17,8	11,0	7,2	4,8	3,4	3,0	1,8	1,1	0,76	0,53
3,20	(17,2)	(11,2)	9,0	5,8	4,0	2,9	2,3	1,6	1,0	0,68	0,48
3,30	(12,0)	(8,4)	7,3	4,8	3,4	2,5	2,0	1,4	0,9	0,62	0,44
3,40	(9,2)	(6,6)	(4,5)	4,1	3,0	2,2	1,8	1,3	0,83	0,56	0,40
3,50	(7,5)	(5,5)	(3,8)	3,7	2,7	2,0	1,6	1,2	0,74	0,50	0,36
3,60	(6,2)	(4,5)	(3,2)	(2,3)	(2,0)	1,9	1,5	1,07	0,68	0,48	0,34
3,70	(5,2)	(3,8)	(2,8)	(1,9)	(1,5)	1,8	1,4	0,98	0,62	0,44	0,32
3,80	(4,6)	(3,3)	(2,4)	(1,6)	(1,3)	(1,3)	1,2	0,90	0,56	0,40	0,30
3,90	(4,2)	(3,2)	(2,2)	(1,4)	(1,1)	(1,0)	1,1	0,83	0,51	0,36	0,27
4,00	(3,9)	(3,0)	(2,0)	(1,2)	(0,9)	(0,8)	1,05	0,74	0,47	0,34	0,25

\* В скобках приведены усредненные данные для расплавов, содержащих дополнительно окислы железа [328, 335].

2000°C). Во-вторых, для перевода ионов  $Al^{3+}$  в тетраэдрическую координацию по кислороду не требуется избытка кислорода. Даже в отсутствие окислов  $Me_2O$  и  $MeO$  часть ионов  $Al^{3+}$  принимает тетраэдрическую координацию, так как алюмосиликатные расплавы и стекла могут иметь структуру, подобную той, которая присуща, например, силлиманиту  $Al_2[Al_2SiO_{10}]$  [62].

Значительное превышение средних отклонений экспериментальных значений вязкости гомогенных расплавов систем

$\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  и  $\text{CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  по сравнению со значениями, найденными по кривым  $\eta=f(\text{КСА})$ , построенным по усредненным данным Мейчина, И. И. Гультия и Козакевича в интервале температур 1250—2000°C (табл. 10 и рис. 13), имеет место в том случае, когда содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в расплавах более 30 вес. %. Поэтому для оценки по химическому составу вязкости алюмосиликатных расплавов этих систем с точностью  $\pm 10\text{—}15$  отн. % при содержании  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ниже 30 вес. % (сюда входят все практически важные расплавы) можно пользоваться приведенной таблицей и графиками зависимости  $\eta=f\left(\frac{\text{O}}{\text{Si}+0,75\text{Al}}\right)$ . Если содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в расплавах превышает 30%, то вязкость таких расплавов будет ниже, чем найденная по графикам  $\eta=f(\text{КСА})$ .

При оценке по этим данным вязкости расплавов во избежание попадания в температурную область, где они гетерогенны вследствие начавшейся кристаллизации и где описанная взаимосвязь между химическим составом расплавов и вязкостью не имеет места, необходимо пользоваться диаграммами состояния указанных систем.

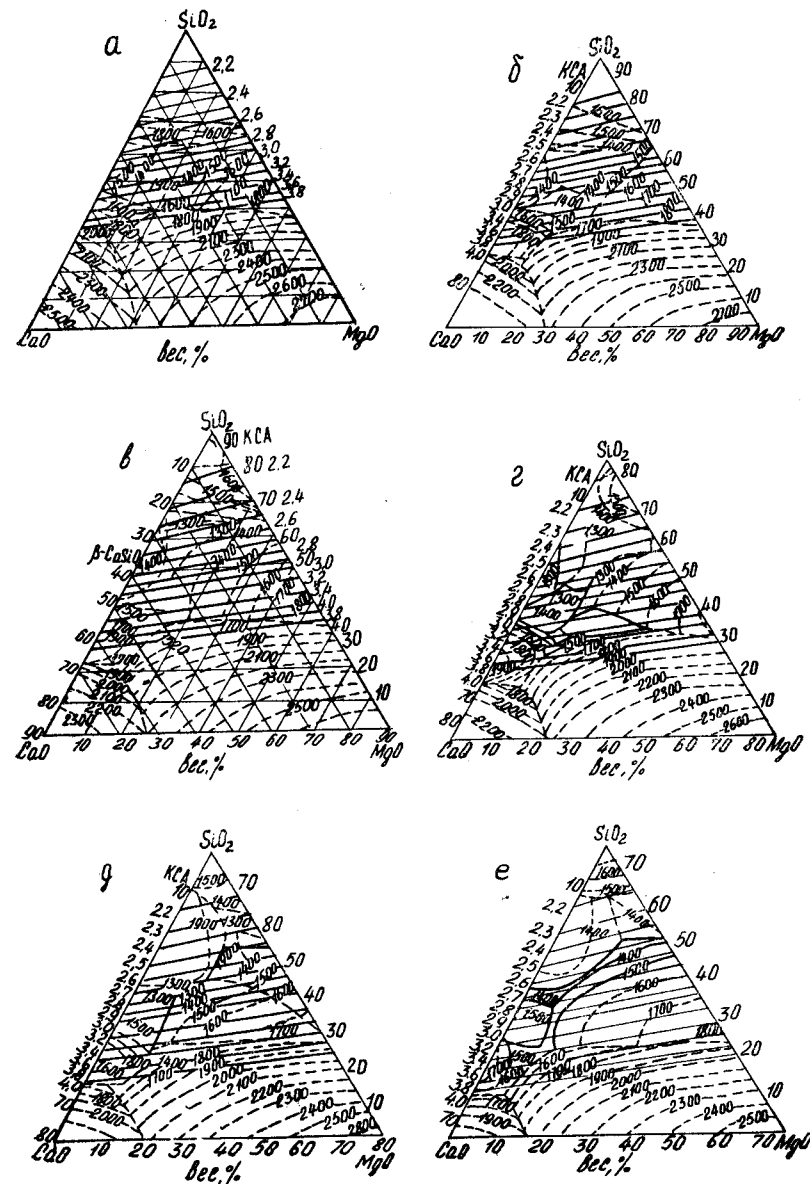
Первая из них была изучена Ранкиным, Брейгом и Райтом [336] и уточнена Гентилем и Фостером [337], а вторая — Осборном с сотр. [338] по сечениям системы  $\text{CaO—MgO—SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ , имеющим постоянную концентрацию  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в интервале 0—35% через каждые 5%.

Задача оценки вязкости гомогенных расплавов по химическому составу, а также подбора составов, имеющих необходимую вязкость при заданной температуре, значительно упрощается и не требует предварительных расчетов коэффициента структуры анионов, если на диаграммы состояния нанести изолинии  $\text{КСА}=\frac{\text{O}}{\text{Si}+0,75\text{Al}}$  [328, 339, 340]. Такие

диаграммы сечений системы  $\text{CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  с постоянной концентрацией  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , изученных Осборном, представлены на рис. 14.

Для нахождения вязкости гомогенных расплавов на сечении диаграммы с изолиниями КСА определяется соответствующий искомому составу коэффициент структуры анионов. Затем по графику  $\eta=f(\text{КСА})$  (рис. 10, 13 или табл. 10) определяется вязкость в температурной области гомогенного существования расплавов.

Для подбора же составов расплавов, имеющих необходи-



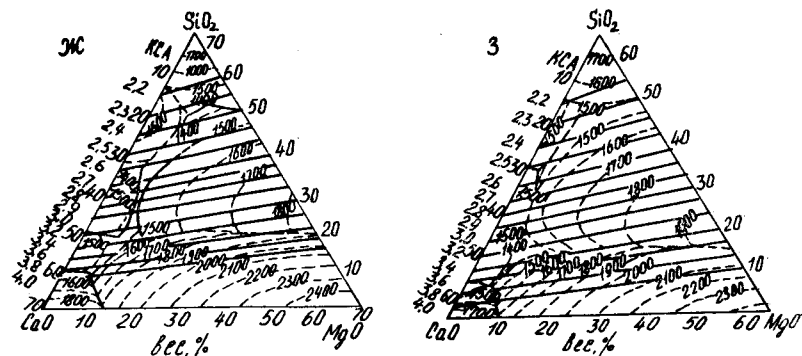


Рис. 14. Диаграмма состояния системы  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  с изолиниями  $\text{KCA} = \frac{\text{O}}{\text{Si} + 0,75 \text{ Al}} \cdot 100\%$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  (а); 5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (б); 10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (в); 15%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (г); 20%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (д); 25%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (е); 30%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ж); 35%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (з)

мую вязкость при данной температуре, по графику  $\eta = f(\text{KCA})$  (рис. 10, а, 13) определяется, какое значение КСА должны иметь искомые расплавы. Затем по найденному значению КСА на сечениях диаграммы (рис. 14) находятся составы расплавов, которые гомогенны при данной температуре, и из них выбирается наиболее подходящий с учетом положения в поле кристаллизации определенной фазы и других факторов.

Представляет несомненный интерес подробно рассмотреть структуру кремнекислородных и кремнеалюмоокислородных анионов с точки зрения энергии активации вязкого течения  $E_\eta$ , которая исходя из кинетической теории жидкости Я. И. Френкеля [30] является дополнительной энергией, необходимой для преодоления междучастичных взаимодействий при перемещении частиц жидкости из одного состояния временного равновесия в другое. Поэтому можно ожидать [206], что энергия активации вязкого течения, не изменяющаяся в определенном интервале температур, если удовлетворяет-

ся уравнение Я. И. Френкеля  $\eta = B e^{\frac{E_\eta}{RT}}$ , непосредственно зависит от структуры расплава в большей мере, чем меняющаяся с температурой вязкость.

Ранее [331] было показано, что логарифм энергии акти-

вации вязкого течения расплавов системы  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  является линейной функцией КСА и что наклон прямых функций  $\lg E_\eta = f(\text{КСА})$  различен в разных интервалах составов.

На рис. 15, а [341] представлена функция  $\lg E_\eta = f(\text{КСА})$  для двух интервалов температур на основании усредненных данных по зависимости вязкости от КСА для расплавов, содержащих  $\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 30\%$  (рис. 10, 13 и табл. 10). На этом же рисунке нанесены энергии активации вязкого течения бинарных расплавов  $\text{MeO}-\text{SiO}_2$ , состоящих из кремнезема и окислов щелочноземельных металлов, рассчитанные Бокрисом с сотр. [43].

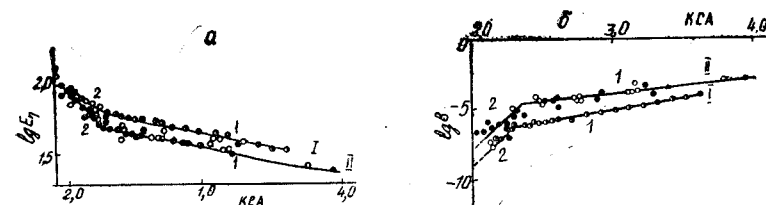


Рис. 15. Зависимость логарифмов энергии активации вязкого течения  $E_\eta$  (а) и предэкспоненциального множителя  $B$  уравнения Френкеля (б) от  $\text{КСА} = \frac{\text{Si} + 0,75 \text{ Al}}{\text{Si} + 0,75 \text{ Al} + \text{Ca} + \text{Mg}} \cdot 100\%$  для гомогенных силикатных и алюмосиликатных ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 30\%$ ) расплавов в интервале температур 1250–1550°C (I) и 1600–2000°C (II), для каркасных (2) и некаркасных (1) анионов [341]

Все указанные экспериментальные данные различных авторов, представленные в координатах  $\lg E_\eta - \text{КСА}$ , расположились на двух имеющих симбатный ход ломаных линиях I и II, состоящих из участков 1 и 2, весьма близких к прямолинейным.

Ломаная линия I относится к данным Козакевича [206], Мейчина с сотр. [209, 210, 215, 290], И. И. Гулятья [330], полученным для расплавов систем  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$  и  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  в интервале температур вблизи ликвидуса 1250–1550°C, ломаная линия II — к данным Бокриса с сотр. [44] (система  $\text{MeO}-\text{SiO}_2$ , где  $\text{MeO} = \text{MgO}, \text{CaO}, \text{SrO}, \text{BaO}$ ), Россина с сотр. [205], Козакевича [206] (система  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ) для температур 1600–1800°C и выше. Обе эти линии имеют изломы вблизи  $\text{КСА} = 2,35$ .

Такой ход зависимости  $\lg E_\eta$  от КСА может быть объяснен тем, что более пологим участкам 1 ломаных соответствует структура некаркасных анионов. Здесь следует отметить, что в точке с  $\text{КСА}=3$ , соответствующей 50 мол. %  $\text{Me}_x\text{O}_y$ , т. е. границе цепочечных и дискретных анионов, при привлечении обширных экспериментальных данных по вязкости двойных, тройных и четверных систем в широком интервале составов и температур четкого излома прямых не наблюдается. Таким образом, подтверждается [331] прямолинейность зависимости для силикатных и алюмосиликатных расплавов  $\lg E_\eta$  от КСА, но не подтверждается разница в наклоне прямых  $\lg E_\eta = f(\text{КСА})$  на участках  $2,3 < \text{КСА} < 3$  и  $3,0 < \text{КСА} < 3,6$ . Рассматриваемые здесь данные, охватывающие значительно больший интервал температур и составов расплавов, чем в работе [331], следует считать более достоверными.

Более крутые участки 2 каждой из двух ломаных левее  $\text{КСА}=2,35$  для силикатных и алюмосиликатных расплавов с окислами щелочноземельных металлов могут быть отнесены к области составов с каркасными анионами (или с отдельными частями каркасных анионов — «айсбергами») из трехмерно связанных кремне- и алюмоокислородных тетраэдров, в которых с уменьшением КСА уменьшается число разрывов, связанных с внесением анионов кислорода с окислами металлов-модификаторов  $\text{MeO}$ .

Экстраполяция этих участков прямых  $\lg E_\eta = f(\text{КСА})$ , соответствующих каркасным анионам, на величину  $\text{КСА}=2$ , т. е. на состав кремнезема, не дает величины  $\lg E_\eta$ , соответствующей  $E_\eta$  для жидкого кремнезема в интервале температур 1710—2322°C, экспериментально найденной Бокрисом [44], Н. В. Соломиным [111], Россиным [205] и Бэконом [342], и для стеклообразного кремнезема в интервале температур 1300—1450°C, найденной М. П. Воляровичем, А. А. Леонтьевой [343] и Инузукой [344]. Полученные экстраполяцией значения  $E_\eta$  для кремнезема существенно меньше. Поэтому представляется возможным предположить, что в области составов расплавов, близких к кремнезему ( $2,0 < \text{КСА} < 2,05 \div 2,10$ ), зависимость  $\lg E_\eta$  от КСА имеет более крутой ход, который на рис. 15, а обозначен пунктиром (с учетом средних данных  $\lg E_\eta$  для кремнезема в области температур до 1500°C и выше 1710°C).

Наличие двух ломаных линий зависимости  $\lg E_\eta$  от КСА

для бинарных, тройных и четверных силикатных и алюмосиликатных расплавов одной и той же системы  $\text{CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ , но относящихся к разным интервалам температур: более низкому — 1250—1550°C и более высокому — 1600—2000°C, может служить экспериментальным подтверждением предположения авторов [19, 27, 28, 39, 40, 44, 345—348] о том, что при охлаждении расплавов окисных, металлических, органических веществ возрастает ориентирующее действие сил кристаллообразования и вблизи ликвидуса происходит увеличение относительной упорядоченности в структуре расплавов, подготовка к переходу от только ближнего порядка, характеризующего жидкость, к дальнему по-

Таблица 11

Энергии активации вязкого течения кремнезема, определенные различными авторами для различных интервалов температур

Исследованный интервал температур, °C	Средняя температура в интервале, °C	$E_\eta$ , ккал/моль	Лит. источник
2100—2250	2175	$120 \pm 6$	[205]
1924—2060	1992	$134 \pm 9$	[44]
1710—2000	1855	$151 \pm 10$	[111]
1300—1430	1365	$185 \pm 10$	[344]

рядку, характерному для кристаллических тел. И, по-видимому, это имеет место не только в легко кристаллизующихся расплавах, но и в расплавах, склонных к переохлаждению. Как видно из табл. 11, с уменьшением средней температуры (в изученных интервалах от 2175 до 1365°C) величины энергии активации вязкого течения кремнезема повышаются с  $120 \pm 6$  ккал/моль до  $185 \pm 10$  ккал/моль.

Такие надликовидные превращения в структуре расплавов вызывают изменение их энергии активации вязкого течения.

Уббелоде [40], рассматривая общий случай предкристаллизационного упорядочения, связывает его с ориентационными эффектами, соединяющими комплексные структурные единицы во флуктуационные образования — кластеры, имеющие время релаксации при образовании большее, чем время релак-

сации вязкого переноса. В этом случае кластеры выступают в вязком переносе как коллоидные частицы и могут привести к значительному увеличению энергии активации вязкого течения.

И. С. Куликовым [19] рассмотрены вопросы термодинамики упорядочения в бинарных растворах и расплавах. По его расчетам, относительный тепловой эффект упорядочения в расплавах не превышает 16,7%.

Приведенные факты могут служить свидетельством того, что в предкристаллизационный период структура кремнекислородных и кремнеалюмокислородных анионов с понижением температуры меняется. Разница энергий активации вязкого течения расплавов при одном и том же КСА для двух температурных интервалов — 1250—1550 и 1600—2000°C — составляет 20—25%, что близко к 16,7% относительного теплового эффекта упорядочения, вычисленного И. С. Куликовым для бинарных расплавов.

Прямолинейная зависимость логарифма энергии активации вязкого течения силикатных и алюмосиликатных расплавов от КСА дает возможность сделать попытку вывести на основе температурной зависимости вязкости жидкости Я. И. Френкеля уравнение для расчета вязкости этих расплавов, содержащих окислы щелочноземельных металлов, для предликвидусной области — 1250—1550°C («упорядоченных» расплавов) и более отдаленных от ликвидуса («менее упорядоченных» расплавов) — 1600—2000°C с разграничением в каждом случае области каркасных (2) и некаркасных (1) анионов. Факт подчинения температурной зависимости вязкости гомогенных силикатных и алюмосиликатных расплавов

экспоненциальному уравнению  $\eta = B \cdot e^{\frac{E_\eta}{RT}}$  подтвержден рядом исследователей.

В соответствии с рис. 15, а на прямолинейных участках I и 2 ломаных I и II  $\lg E_\eta$  как функция КСА удовлетворительно выражается следующими уравнениями прямых, коэффициенты которых определены на основании экспериментальных данных ( $E_\eta$  в ккал/моль):

$$\begin{array}{ll} I_1 \ 2,35 < \text{КСА} < 3,50 & \lg E_{\eta I_1} = 2,32 - 0,22 \cdot \text{КСА} \\ I_2 \ 2,10 < \text{КСА} < 2,35 & \lg E_{\eta I_2} = 3,56 - 0,75 \cdot \text{КСА} \\ II_1 \ 2,35 < \text{КСА} < 4,0 & \lg E_{\eta II_1} = 2,19 - 0,21 \cdot \text{КСА} \\ II_2 \ 2,05 < \text{КСА} < 2,35 & \lg E_{\eta II_2} = 4,02 - 0,99 \cdot \text{КСА} \end{array}$$

Аналогично этому, как было установлено [341], логарифм предэкспоненциального множителя  $B$  уравнения Я. И. Френкеля, так же как и  $\lg E_\eta$ , является линейной функцией КСА (рис. 15, б) и может быть выражен следующими уравнениями:

$$\begin{array}{ll} I_1 \ 2,40 < \text{КСА} < 3,50 & \lg B_{I_1} = -10,12 + 1,74 \cdot \text{КСА} \\ I_2 \ 2,10 < \text{КСА} < 2,40 & \lg B_{I_2} = -27,40 + 9,25 \cdot \text{КСА} \\ II_1 \ 2,40 < \text{КСА} < 4,00 & \lg B_{II_1} = -7,05 + 1,10 \cdot \text{КСА} \\ II_2 \ 2,05 < \text{КСА} < 2,40 & \lg B_{II_2} = -25,80 + 9,05 \cdot \text{КСА} \end{array}$$

Выразив таким образом  $E_\eta$  и  $B$  уравнения Я. И. Френкеля как функции КСА, вычисляемого на основе химического состава, можно для расчета вязкости гомогенных силикатных и алюмосиликатных ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 30$  вес.%) расплавов окислов щелочноземельных металлов с каркасными и некаркасными анионами предложить следующие уравнения:

для интервала температур 1250—1550°C

$$2,10 < \text{КСА} < 2,35 \quad \lg \eta_{I_2} = -27,400 + 9,250 \cdot \text{КСА} + \frac{10(3,560 - 0,753 \text{ КСА})}{4,575 \cdot T \cdot 10^{-3}},$$

$$2,35 < \text{КСА} < 3,50 \quad \lg \eta_{I_1} = -10,120 + 1,740 \cdot \text{КСА} + \frac{10(2,320 - 0,223 \text{ КСА})}{4,575 \cdot T \cdot 10^{-3}};$$

для интервала температур 1600—2000°C

$$2,05 < \text{КСА} < 2,35 \quad \lg \eta_{II_2} = -25,800 + 9,050 \cdot \text{КСА} + \frac{10(4,020 - 0,990 \text{ КСА})}{4,575 \cdot T \cdot 10^{-3}},$$

$$2,35 < \text{КСА} < 4,00 \quad \lg \eta_{II_1} = -7,050 + 1,100 \cdot \text{КСА} + \frac{10(2,190 - 0,210 \text{ КСА})}{4,575 \cdot T \cdot 10^{-3}}.$$

В этих уравнениях  $\text{КСА} = \frac{\text{O}}{\text{Si} + 0,75 \text{ Al}}$ ,  $T$  — абсолютная температура, К.

Таблица 12

Сопоставление найденных экспериментальных усредненных значений по предложенным

КСА	Темпера								
	1300			1400			1500		
	lg $\eta$ расч.	lg $\eta$ эксп.	откл. $\eta$ , %	lg $\eta$ расч.	lg $\eta$ эксп.	откл. $\eta$ , %	lg $\eta$ расч.	lg $\eta$ эксп.	откл. $\eta$ , %
2,2	4,16	4,17	- 2,3	3,50	3,40	+26,0	2,91	2,88	+ 7,0
2,3	3,29	3,72	- 7,0	2,73	2,87	-29,0	2,23	2,35	-32,0
2,4	2,53	2,65	-32,0	2,03	2,08	-11,2	1,58	1,65	-17,3
2,5	2,28	2,40	-32,0	1,81	1,95	-38,0	1,37	1,44	-17,5
2,6	2,03	2,06	- 7,0	1,59	1,60	- 2,3	1,18	1,14	+ 9,6
2,7	1,84	1,80	+ 9,7	1,41	1,35	+14,8	1,02	0,96	+14,8
2,8	1,63	1,63	0,0	1,22	1,18	+ 9,7	0,85	0,83	+ 9,8
2,9	1,49	1,48	+ 2,3	1,10	1,06	+ 9,8	0,75	0,72	+ 7,0
3,0	1,32	1,36	- 9,8	0,96	0,94	+ 4,8	0,62	0,63	- 2,3
3,1	1,19	1,25	-14,8	0,85	0,84	+ 2,3	0,53	0,54	- 2,3
3,2	1,07	—	—	0,74	0,75	- 2,3	0,44	0,45	+ 2,3
3,3	0,96	—	—	0,69	0,68	- 9,8	0,36	0,39	- 7,0
3,4	0,86	—	—	0,56	0,62	-14,8	0,29	0,34	-12,2
3,5	0,80	—	—	0,51	0,56	-12,1	0,26	0,30	- 9,8
3,6	0,72	—	—	0,45	—	—	0,21	0,25	- 9,8
3,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Сопоставление рассчитанной по предложенным уравнениям вязкости гомогенных расплавов системы  $\text{CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  с усредненными экспериментальными данными, представленное в табл. 12 и на рис. 16, показывает, что для данного КСА средние отклонения рассчитанных значений вязкости от экспериментальных находятся в пределах от +16,3 до -17,3 отн. %. Для большей же части рассчитанных значений вязкости отклонения не превышают  $\pm 10\%$ . Таким образом, точность расчета вязкости по предложенным уравнениям на основе химического состава в интервале  $2,2 < \text{КСА} < 4,0$  и  $1250\text{—}2000^\circ\text{C}$  может быть определена как  $\pm 10\text{—}17$  отн. %.

Поскольку в случае алюмосиликатных расплавов расчет вязкости ведется на основе КСА, определяемого по их хи-

вязкости расплавов системы  $\text{CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ , и рассчитанных уравнениям

тура, $^\circ\text{C}$									
	1600			1800			2000		
	lg $\eta$ расч.	lg $\eta$ эксп.	откл. $\eta$ , %	lg $\eta$ расч.	lg $\eta$ эксп.	откл. $\eta$ , %	lg $\eta$ расч.	lg $\eta$ эксп.	откл. $\eta$ , %
2,18	2,30	-32,0	1,40	1,35	+12	0,75	0,65	+26,0	+11,2
1,42	1,50	-20,0	0,90	0,76	+38,0	0,28	0,30	- 4,8	- 4,0
1,31	1,23	+20,0	0,76	0,59	+48,0	0,30	0,21	+22,7	+16,3
1,04	1,02	+ 4,8	0,53	0,45	+20,0	0,10	0,11	- 2,3	- 3,6
0,91	0,87	+ 9,8	0,42	0,36	+14,8	0,01	0,03	- 4,8	+ 5,9
0,79	0,75	+ 9,8	0,32	0,28	+ 9,7	-0,07	-0,04	- 7,0	+ 6,9
0,64	0,66	- 4,8	0,20	0,22	- 4,8	-0,18	-0,11	-17,3	- 3,8
0,58	0,58	0,0	0,15	0,16	- 2,3	-0,21	-0,17	- 9,8	0,0
0,49	0,51	- 4,8	0,08	0,11	- 7,0	-0,26	-0,23	- 7,0	- 4,6
0,41	0,47	-14,8	0,02	0,05	- 7,0	-0,30	-0,28	- 4,8	- 7,3
0,34	0,36	- 4,8	-0,03	0,00	- 7,0	-0,35	-0,32	- 7,0	- 5,5
0,28	0,31	- 7,0	-0,07	-0,04	- 7,0	-0,37	-0,36	- 2,3	- 5,8
0,22	0,25	- 7,0	-0,12	-0,08	- 9,8	-0,41	-0,40	- 2,3	- 9,8
0,13	0,20	-17,5	-0,19	-0,13	-14,8	-0,46	-0,44	- 4,8	- 5,9
0,05	0,17	-32,0	-0,25	-0,17	-20,0	-0,50	-0,47	- 7,0	-17,3
0,02	0,14	-32,0	-0,26	-0,21	-12,1	-0,51	-0,50	- 2,3	-17,0
0,00	0,10	-25,9	-0,28	-0,23	- 7,0	-0,51	-0,53	+ 4,8	-11,0
-0,02	+0,06	+20,0	-0,29	0,29	0,0	-0,51	-0,57	+14,8	+ 4,4
-0,04	+0,02	+14,8	-0,29	-0,33	+ 9,8	-0,50	-0,60	+25,8	+11,6

мическому составу, удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных данных может явиться косвенным доказательством существования в алюмосиликатных расплавах  $3/4$  ионов алюминия в анионной форме в тетраэдрической координации по кислороду и  $1/4$  в катионной форме в октаэдрической координации по кислороду.

Выведенные уравнения для расчета вязкости гомогенных силикатных и алюмосиликатных расплавов близки к уравнению, предложенному Барбером для расчета вязкости силикатных стекол системы  $\text{Na}_2\text{O—SiO}_2$ , в основу которого также положена экспоненциальная зависимость вязкости стекла от температуры и зависимость предэкспоненциального множителя и энергии активации вязкого течения стекла от отношения  $\text{Si/O}$  — величины, обратной КСА для силикат-

ных расплавов. Уравнение Барбера для расчета вязкости силикатных стекол является частным случаем предложенного нами более общего уравнения, применимого как к силикатным, так и к алюмосиликатным расплавам.

Таким образом, на основании результатов экспериментального изучения вязкости гомогенных силикатных и алюмосиликатных расплавов системы  $\text{CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  можно сделать следующее заключение.

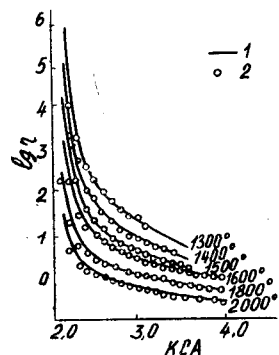


Рис. 16. Сопоставление вязкости гомогенных расплавов системы  $\text{CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 30\%$ ): 1 — данные, рассчитанные по уравнениям; 2 — усредненные экспериментальные данные [341]

Вязкость силикатных и алюмосиликатных расплавов обусловливается главным образом их анионной структурой. Для гомогенных расплавов она может с достаточно высокой степенью точности характеризоваться коэффициентом структуры анионов, представляющим собой отношение числа ионов кислорода к числу ионов-сеткообразователей, к которым в системе  $\text{CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  относятся все ионы кремния и лишь  $3/4$  ионов алюминия. Остальные катионы в расплавах этой системы играют роль модификаторов и выше температуры кристаллизации не оказывают существенного влияния на вязкость расплавов.

Силикатные и алюмосиликатные расплавы системы  $\text{CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ , имеющие одинаковые коэффициенты структуры анионов, изовязкостны, т. е. имеют одинаковую вязкость при одинаковых температурах. Неравноценность кремнекислородных и алюмокислородных тетраэдров в структуре анионов сказывается на вязкости тех алюмосиликатных расплавов, в которых анионная структура образуется путем трехмерного связывания кремнекислородных и алюмокислородных тетраэдров и число ионов алюминия преобладает над числом ионов кремния.

Вязкость гомогенных силикатных и алюмосиликатных расплавов может оцениваться на основе химического состава путем расчета  $\text{КСА} = \frac{\text{O}}{\text{Si} + 0,75 \text{Al}}$  и определения ее при различных температурах по кривым  $\eta = f(\text{КСА})$  или при помощи диаграмм состояния с изолиниями КСА. Эти методы позволяют в широком интервале температур и составов не только определять вязкость расплавов по химическому составу, но и подбирать составы с необходимой вязкостью при заданной температуре.

Логарифмы энергии активации вязкого течения силикатных и алюмосиликатных расплавов, а также предэкспоненциального множителя уравнения Я. И. Френкеля могут быть удовлетворительно выражены в виде линейной функции от КСА. Наклон прямых  $\lg E_\eta = f(\text{КСА})$  и  $\lg B = \varphi(\text{КСА})$  различен в области каркасных ( $2,05 \div 2,1 < \text{КСА} < 2,35 \div 2,40$ ) и некаркасных ( $2,35 \div 2,40 < \text{КСА} < 3,5 \div 4,0$ ) анионов.

Энергия активации вязкого течения и абсолютная величина предэкспоненциального множителя в предкристаллизационном интервале температур ( $1250\text{—}1550^\circ\text{C}$ ) выше, чем при  $1600\text{—}2000^\circ\text{C}$ . Это в соответствии с литературными данными может быть объяснено влиянием упорядочения структуры расплавов в предкристаллизационной области.

Энергия активации вязкого течения, предэкспоненциальный множитель уравнения Я. И. Френкеля и вязкость гомогенных силикатных и алюмосиликатных расплавов для температур в интервале  $1250\text{—}2000^\circ\text{C}$  и составов от близких к кремнезему до ортосиликатных при содержании в них  $\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 30$  вес. % могут быть рассчитаны на основе химического состава с помощью КСА. Этот факт может служить косвенным доказательством существования в рассмотренных гомогенных алюмосиликатных расплавах  $\text{CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$   $3/4$  ионов алюминия в анионной форме в тетраэдрической координации по кислороду и  $1/4$  — в катионной форме октаэдрической координации по кислороду. Такое состояние ионов алюминия в расплавах при соответствующих температурах, по-видимому, термодинамически более выгодно, оно обеспечивается позиционным и ориентационным разупорядочением расплавов по сравнению с кристаллическими алюмосиликатами, где имеют место иные отношения между числом ионов алюминия в тетраэдрической и октаэдрической координациях по кислороду.



# Вязкость алюмосиликатных расплавов системы $Me_xO_y-Al_2O_3-SiO_2$

Для выяснения возможности использования КСА при оценке вязкости гомогенных алюмосиликатных расплавов, содержащих кроме окислов магния и кальция другие окислы, являющиеся обычными компонентами стекольных расплавов, металлургических и топливных шлаков, было проведено исследование вязкости расплавов на основе расплава состава (мол. %):  $CaO-47,4$ ;  $Al_2O_3-5,5$  и  $SiO_2-47,1$  при полной

Химический состав, вязкость и температура кристаллизации

Содержание компонентов, мол. %															
$SiO_2$	$Al_2O_3$	$CaO$	$MgO$	$SrO$	$BaO$	$PbO$	$ZnO$	$FeO$	$Na_2O$	$B_2O_3$	$TiO_2$	1400	1380	1360	1350
47,1	5,5	47,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	206	526	874	—
47,1	5,5	23,4	24	—	—	—	—	—	—	—	—	14	18	21	23
47,1	5,5	23,4	—	24	—	—	—	—	—	—	—	14	19	21	23
47,1	5,5	23,4	—	—	24	—	—	—	—	—	—	14	19	24	24
47,1	5,5	—	—	—	47,4	—	—	—	—	—	—	20	26	139	520
47,1	5,5	23,4	—	—	—	24	—	—	—	—	—	—	—	—	14
47,1	5,5	—	—	—	—	47,4	—	—	—	—	—	—	—	—	14
47,1	5,5	23,4	—	—	—	—	24	—	—	—	—	12	14	16	17
47,1	5,5	—	—	—	—	—	47,4	—	—	—	—	15	18	21	356
47,1	5,5	23,4	—	—	—	—	—	24	—	—	—	14	18	21	22
47,1	5,5	—	—	—	—	—	—	47,4	—	—	—	12	260	—	—
47,1	5,5	41,4	—	—	—	—	—	—	6	—	—	14	18	21	23
47,1	5,5	35,4	—	—	—	—	—	—	12	—	—	15	18	22	24
53,5	6,2	33,5	—	—	—	—	—	—	—	6,8	—	18	21	23	24
50,0	6,2	37,7	—	—	—	—	—	—	—	—	6,5	17	18	22	24
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	13*	15,5*	18,5*	20*

\* Расчетное значение вязкости гомогенного расплава с КСА=2,85.

или частичной эквивалентной по кислороду замене в нем окиси кальция на окислы магния, стронция, бария, железа, цинка, свинца, натрия, бора и титана [328, 349, 350]. При такой замене независимо от содержания и природы вводимых окислов коэффициент структуры анионов оставался постоянным и равным 2,85. Предполагалось, что если вводимые окислы являются модификаторами, то такие расплавы в гомогенной области должны быть изовязкоустны вследствие идентичности

их анионной структуры. Если же окислы являются сеткообразователями и изоморфно замещают кремнекислородные тетраэдры в структуре анионов, то такие расплавы будут иметь более высокую вязкость вследствие усложнения их анионной структуры.

В табл. 13 представлены химический состав, вязкость в интервале 1100—1400°C и температура кристаллизации изученных расплавов, оцененная на основе температурной зависимости вязкости по методу Н. В. Рулла [158, 351], а на

Таблица 13

расплавов системы  $Me_xO_y-Al_2O_3-SiO_2$  с КСА=2,85

Вязкость (П) при температуре, °C															Температура кристаллизации, °C
1340	1320	1300	1280	1260	1250	1240	1220	1200	1180	1160	1150	1140	1120	1100	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1400
24	29	38	45	68	226	390	—	—	—	—	—	—	—	—	1250
24	26	242	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1310
25	31	35	46	57	62	70	92	134	190	280	340	428	544	760	1220
740	960	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1400
18	20	25	27	32	33	36	38	41	52	64	8	74	86	115	<800
14,5	16	18	19	20	21	22	24	25	27	32	33	34	37	44	<800
19	23	25	29	33	36	40	50	64	80	110	137	157	190	340	1190
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1350
23	26	30	42	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1180
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1370
24	26	31	36	43	52	58	74	90	124	186	210	265	435	930	1170
26	28	32	37	42	45	48	59	68	80	100	116	140	190	202	1150
26	31	33	39	46	54	61	74	96	116	162	192	220	350	440	1190
25	29	35	45	51	56	64	90	130	210	300	330	380	530	750	1220
22,5*	28*	36*	46*	57*	63*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

рис. 17 — зависимость логарифма вязкости расплавов от обратной температуры и обозначены границы отклонений  $\pm 15\%$  от значений «расчетной» вязкости, найденной по кривым  $\eta = f(KCA)$  для системы  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  при КСА=2,85.

Как видно из приведенных данных, все расплавы, исключая наиболее легкоплавкие, содержащие окислы свинца, при некоторых перегревах над ликвидусом в интервале температур 1300—1400°C изовязкоустны в пределах  $\pm 15\%$ . Это свидетель-

ствуется о том, что их анионная структура, определяющая вязкость расплавов, одинакова, и ионы, замещающие ионы кальция в исходном расплаве, в пределах изученных концентраций играют роль модификаторов. Бор, который в определенных условиях может иметь тетраэдрическую координацию по кислороду, при концентрации  $B_2O_3$ , равной 6,8 мол. %, находится в тройной координации по кислороду [62, 352—354] и не входит в структуру кремнекислородных анионов.

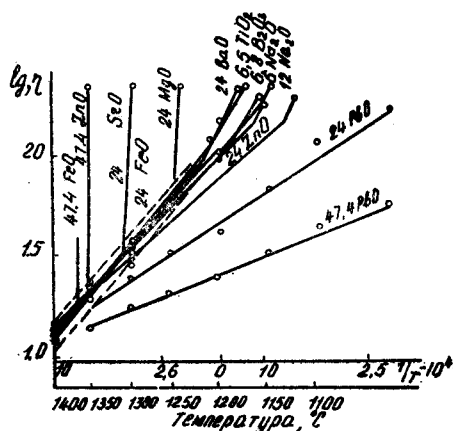


Рис. 17. Зависимость логарифма вязкости расплавов системы  $Me_xO_y-Al_2O_3-SiO_2$  с  $KCA = 2,85$  от обратной температуры: — — — отклонения  $\pm 15\%$  от расчетной вязкости расплавов системы  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  при  $KCA = 2,85$ . Цифровые обозначения на кривых соответствуют молярному содержанию оксидов, замещающих окись кальция в исходном расплаве  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$  [349, 350]

Таким образом, при постоянном КСА природа катионов-модификаторов при перегревах над ликвидусом не влияет на вязкость гомогенных расплавов. При температурах же ниже  $1300^\circ C$  в предкристаллизационной области природа катионов начинает оказывать существенное влияние на вязкость расплавов в связи с подготовкой их к кристаллизации, т. е. образованием в них упорядоченных группировок, обуславливающих повышение вязкости расплавов [28].

Более низкая вязкость расплавов, содержащих окислы свинца и имеющих температуру кристаллизации ниже  $800^\circ C$ , может быть объяснена меньшей упорядоченностью этих расплавов вследствие значительно большей степени перегрева их над ликвидусом в изученном интервале температур по сравнению с другими расплавами.

Обработка Е. Т. Изотовой [350] экспериментальных

данных по изучению вязкости доменных шлаков системы  $TiO_2-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  [355] состава (вес. %):  $TiO_2 - 6 \div 14,9$ ;  $CaO - 24,6 \div 37,3$ ;  $MgO - 11,7 \div 13,9$ ;  $Al_2O_3 - 12,9 \div 16,4$  и  $SiO_2 - 26,5 \div 43,2$  — и расплавов системы  $BaO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$  [356], содержащих (вес. %):  $BaO - 0 \div 15$ ;  $CaO - 25,5 \div 50,0$ ;  $Al_2O_3 - 8,3 \div 20$  и  $SiO_2 - 22,5 \div 50,0$ , показала, что выше температуры кристаллизации вязкость этих расплавов близка к «расчетной» вязкости расплавов системы  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  при соответствующих КСА.

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что на основе  $KCA = \frac{1}{Si + 0,75 Al}$  в пределах изученных интервалов по химическому составу может оцениваться вязкость алюмосиликатных расплавов, содержащих окислы не только кальция и магния, но также и натрия, стронция, бария, железа, цинка, бора и титана.

#### ВЯЗКОСТЬ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ, СОДЕРЖАЩИХ ОКИСЬ НАТРИЯ

В литературе имеются высказывания о том, что в алюмосиликатных расплавах и стеклах при молярном отношении  $Na_2O/Al_2O_3 < 1$  ионы алюминия находятся в октаэдрической координации по кислороду, а при  $Na_2O/Al_2O_3 > 1$  они переходят в тетраэдрическую [204, 218, 285, 357—361].

Выше показано, что эквивалентная по кислороду замена  $CaO$  в алюмосиликатном расплаве  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ , содержащем 5,5 мол. %  $Al_2O_3$ , на  $Na_2O$  при 6 и 12 мол. %  $Na_2O$ , т. е. при отношении  $Na_2O/Al_2O_3$ , равном 1,09 и 2,18, не вызвала увеличения вязкости расплава при постоянном  $KCA = 2,85$ , как следовало ожидать в случае, если бы ионы натрия способствовали переводу ионов алюминия из октаэдрической координации в тетраэдрическую. Для данного состава расплавов переход  $1/4$  от присутствующих в расплаве ионов алюминия из октаэдрической координации в тетраэдрическую должен вызвать понижение КСА расплава с 2,85 до 2,72, что приведет к следующему изменению вязкости: при  $1400^\circ C$  с 13 до 20 П, при  $1350^\circ C$  с 20 до 39 П, при  $1300^\circ C$  с 36 до 58 П. Такие отклонения превышают среднее и были бы легко замечены.

В работах [328, 340, 350] детально изучено влияние

окисла натрия на вязкость алюмосиликатных расплавов на примере двух псевдотройных систем: метасиликат натрия (NS) — метасиликат кальция (CS) — нефелин ( $\text{NAS}_2$ ) и метасиликат кальция (CS) — нефелин ( $\text{NAS}_2$ ) — анортит ( $\text{CAS}_2$ ), диаграммы состояния которых изучены Гуммером и Спиваком (см. [1]). Обе эти диаграммы относятся к четверной системе  $\text{Na}_2\text{O}—\text{CaO}—\text{Al}_2\text{O}_3—\text{SiO}_2$ , лежащей в основе наиболее распространенных щелочных стекол.

Химический состав, вязкость в интервале температур 1100—1400°C, коэффициент структуры анионов и температура кристаллизации исследованных расплавов, определенная по методу Н. В. Рулла [158, 351], представлены в табл. 14.

Содержание компонентов в расплавах изменялось в следующих пределах (вес. %):  $\text{Na}_2\text{O}—0÷37,7\%$ ;  $\text{CaO}—4,8÷38,5$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3—0÷25,5\%$  и  $\text{SiO}_2—45,1÷51,3\%$ .

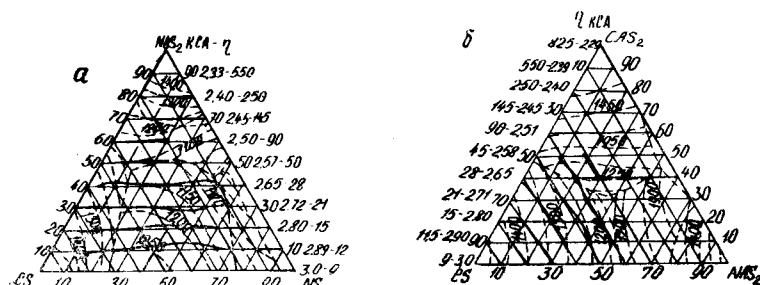


Рис. 18. Диаграммы состояния систем  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2(\text{CS})—\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2(\text{NS})—\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2(\text{NAS}_2)$  (а) и  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2(\text{CS})—\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2(\text{NAS}_2)—\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2(\text{CAS}_2)$  (б) с изолиниями КСА, расчетной вязкостью и изокомами при температуре 1400°C [340]

На рис. 18 приведены изолинии КСА, которые в рассматриваемых системах параллельны соответственно сторонам  $\text{CS}—\text{NS}$  и  $\text{CAS}_2—\text{NAS}_2$ , а также «расчетная» вязкость, которую должны иметь расплавы вдоль этих изолиний при температуре 1400°C в соответствии с КСА, и экспериментально найденные изокомы.

Вязкость гомогенных щелочных расплавов системы  $\text{Na}_2\text{O}—\text{CaO}—\text{Al}_2\text{O}_3—\text{SiO}_2$  вдоль изолиний КСА при температуре 1400°C сохраняет в пределах  $\pm 10\%$  постоянное значение и соответствует вязкости бесщелочных расплавов

Таблица 14

Состав, температура кристаллизации, коэффициент структуры анионов и вязкость расплавов системы  $\text{Na}_2\text{O}—\text{CaO}—\text{Al}_2\text{O}_3—\text{SiO}_2$  в зависимости от температуры в интервале 1100—1400°C

KCA = $\frac{\text{O}}{\text{Si}+0,75 \text{ Al}}$	CS	NAS <sub>2</sub>	NS	CAS <sub>2</sub>	Химический состав, вес. %				Вязкость (П) при T, °C												температура кристаллизации, °C
					SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O													
									1400	1350	1300	1250	1200	1150	1100						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17					
3,0	30	0	70	—	49,9	0	14,5	35,6	8,0	9,0	10	12,0	13,2	17	25	1170					
3,0	50	0	50	—	50,5	0	24,1	25,4	8,0	9,0	10	12,0	13,5	42	100	1230					
3,0	70	0	30	—	50,9	0	33,9	15,2	9,0	11,0	15	355	1000	—	12	1260					
3,0	60	0	40	—	50,7	0	29,0	20,3	9,0	12,0	14	17	23	37	1000	1260					
2,89	20	10	70	—	49,1	3,6	9,6	37,7	11,5	15,0	20,5	26	36	65	108	1125					
2,89	40	10	50	—	49,6	3,6	19,2	27,6	10	14,0	17	23	32	54	98	1230					
2,89	50	10	40	—	49,8	3,6	24,1	22,5	10	15	18	31	46	70	99	1250					
2,89	70	10	20	—	50,4	3,6	33,6	12,4	11,8	16	21	28,5	49,5	112	310	1300					
2,80	20	20	60	—	48,2	7,2	9,6	35	15	20	22,5	28	40	58	92	1120					
2,80	30	20	50	—	48,6	7,2	14,4	29,8	14	17	22	28	45	—	125	1170					
2,80	40	20	40	—	48,8	7,2	19,3	24,7	13	17	21	32	48	90	182	1220					
2,80	50	20	30	—	49,2	7,2	24	19,6	15	17	23	28,5	52	100	158	1220					
2,80	60	20	20	—	49,7	7,2	28,8	14,6	15	19	26	36	57	131	245	1240					
2,80	70	20	10	—	49,7	7,2	33,6	9,5	15	20	28,5	45	106	429	1000	1320					
2,72	30	30	50	—	47,8	10,6	9,6	32	21	27,5	37	62	95	140	230	1115					
2,72	30	30	40	—	48,0	10,6	14,5	26,9	24	37	53	76	104	182	340	1170					
2,72	40	30	30	—	48,4	10,6	19,2	21,8	21,8	26,0	36	63	103	150	300	1190					
2,72	50	30	20	—	48,6	10,6	24	16,8	21	27	38,5	74	131	270	480	1190					

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
2,72	70	30	0	—	49,2	10,6	33,6	6,6	24	34	63	83	142	180	300	1340
2,71	70	30	0	—	49,2	10,6	33,6	6,6	22	32	49	230	1000	—	—	1340
2,71	70	30	0	10	49,1	10,9	35,6	4,4	20	32	49	100	1000	—	—	1370
2,65	10	40	50	—	46,7	14,4	4,8	3,1	26	41	76	144	280	435	640	1000
2,65	40	40	20	—	47,2	14,4	14,5	23,9	26	37	56	85	187	270	460	1150
2,65	50	40	10	—	47,4	14,4	19,3	18,9	26	42	78	120	240	360	620	1150
2,65	20	40	40	—	47,4	14,4	9,7	29	24	34	62	104	247	350	550	1110
2,65	60	40	0	—	46,9	14,4	24,1	13,8	24	38	69	130	260	475	740	1220
2,65	60	40	0	40	47,7	14,4	29,0	8,7	28	42	72	128	310	510	840	1280
2,65	60	10	0	30	48,2	14,8	37,0	0	29	59	120	304	636	1000	—	1360
2,65	60	20	—	20	48,1	14,7	35,0	2,2	26	48	80	175	500	—	—	1350
2,65	60	30	—	10	48,0	14,6	33,0	4,4	28	49	90	215	443	790	—	1330
2,65	—	50	10	—	48,1	14,3	31	6,6	26	46	75	150	—	—	—	1320
2,57	—	50	—	—	46,8	18	19,2	16	48	64	123	208	340	640	1000	1150
2,58	50	50	—	0	47,1	18	24	10,9	48	86	143	260	445	700	1000	1230
2,58	50	40	—	10	47,1	18	26,2	8,7	44	80	178	350	650	850	—	1250
2,58	50	30	—	20	47,3	18	28,1	6,6	43	77	131	240	402	—	—	1270
2,58	50	20	—	30	47,2	18,3	30,1	4,4	45	86	143	260	488	1000	—	1280
2,58	50	10	—	40	47,3	18,4	32,1	2,2	47	158	240	372	650	800	—	1130
2,50	10	60	30	—	45,1	21,6	4,8	28,5	92	150	250	415	700	1000	—	1150
2,50	20	60	20	—	45,4	21,6	9,6	23,4	87	150	250	415	700	1000	—	1170
2,50	30	60	10	—	45,7	21,6	14,4	18,3	85	141	227	382	764	1000	—	1200
2,50	40	60	0	—	46	21,6	19,2	13,2	87	140	232	457	1000	—	—	1200
2,51	40	60	0	0	46	21,6	19,2	13,2	87	141	230	420	1000	—	—	1200
2,51	40	40	—	20	46,3	21,7	23,3	8,7	93	156	240	450	633	—	—	1210
2,51	40	30	—	30	46,4	21,7	25,3	6,6	93	162	273	515	1000	—	—	1210
2,51	40	20	—	40	46,3	22,0	27,3	4,4	88	166	360	730	1000	—	—	1250
2,51	40	10	—	50	46,4	22,1	29,3	2,2	93	151	266	535	1000	—	—	1250
2,45	30	70	0	—	45,1	25,1	14,5	15,3	130	246	400	645	840	—	—	1240
2,45	40	40	—	30	45,3	25,5	20,5	8,7	77	158	316	540	826	—	—	1150

системы  $\text{CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  при соответствующих КСА. Это свидетельствует о том, что в пределах изученных составов независимо от молекулярного отношения  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  при эквивалентной по кислороду замене в системе  $\text{CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$   $\text{MgO}$  или  $\text{CaO}$  на  $\text{Na}_2\text{O}$  ионы алюминия в расплаве не меняют своего координационного состояния и вязкость щелочных гомогенных расплавов системы  $\text{Na}_2\text{O—CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  при соответствующих температурах определяется так же, как и вязкость бесщелочных расплавов, коэффициентом структуры анионов

$\text{Si} + 0,75 \text{ Al}$ .

Рассмотрим подробнее влияние замены  $\text{CaO}$  на  $\text{Na}_2\text{O}$  в алюмосиликатных расплавах при температурах ниже  $1400^\circ\text{C}$ . На рис. 19, а представлена зависимость вязкости изученных алюмосиликатных расплавов от содержания в них  $\text{Na}_2\text{O}$  в пределах от 0 до 35% при постоянном КСА=2,65 и температурах 1250, 1300, 1350 и  $1400^\circ\text{C}$ . Горизонтальные прямые соответствуют вязкости расплавов при определенном КСА и данной температуре для системы  $\text{CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ , а точки соответствуют экспериментальной вязкости расплавов в изучаемой системе  $\text{Na}_2\text{O—CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ .

При температурах 1350— $1400^\circ\text{C}$  вязкость и щелочных и бесщелочных расплавов находится в хорошем соответствии. При температурах ниже  $1350^\circ\text{C}$  вязкость щелочных расплавов становится меньше вязкости бесщелочных, и тем меньше, чем выше в них содержание  $\text{Na}_2\text{O}$ . Это, по-видимому, связано с тем, что с увеличением содержания окиси натрия, как и в случае введения окиси свинца, температура кристаллизации расплавов понижается и они при данной температуре более перегреты относительно ликвидуса и менее упорядочены, чем бесщелочные расплавы. Возможно, что при более низких температурах сказывается также влияние мостикового эффекта, которое снижается с повышением температуры. Аналогичная зависимость вязкости от содержания  $\text{Na}_2\text{O}$  имеет место для расплавов системы  $\text{Na}_2\text{O—CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  с другими КСА (рис. 19, б, в).

Таким образом, вязкость гомогенных расплавов системы  $\text{Na}_2\text{O—CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  в широком интервале составов подчиняется зависимости от КСА и может оцениваться по

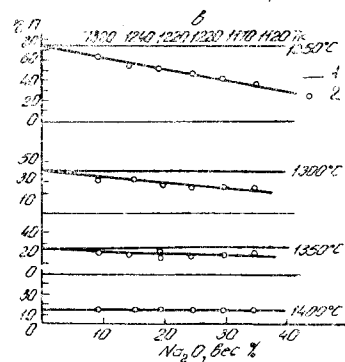
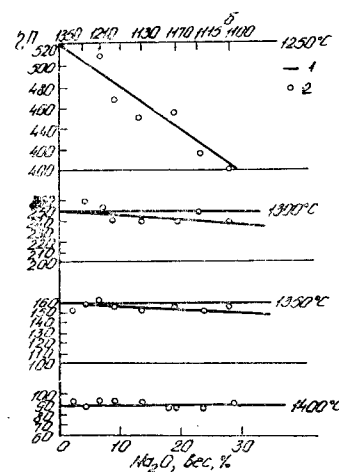
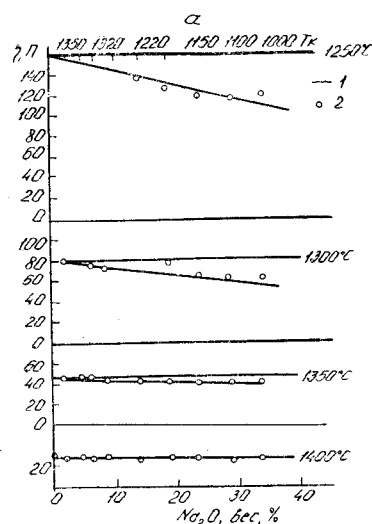


Рис. 19. Зависимость вязкости расплавов системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  с  $\text{KCA}=2,65$  (а), 2,5 (б) и 2,8 (в) от содержания  $\text{Na}_2\text{O}$  при постоянных температурах: 1 — расчетная вязкость расплавов системы  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  при соответствующих температурах; 2 — экспериментальные данные [350]

нему в интервале температур выше  $1350^\circ\text{C}$ . При более низких температурах вязкость расплавов несколько ниже расчетной.

#### ВЯЗКОСТЬ СИЛИКАТНЫХ И АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ, СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДЫ ЖЕЛЕЗА

Изучение вязкости силикатных и алюмосиликатных расплавов, содержащих окислы железа, к которым относятся первичные доменные шлаки, шлаки сталеплавильного про-

изводства и цветной металлургии, представляет существенный интерес.

Данные по изучению вязкости железосодержащих расплавов с различным числом компонентов как синтетических, так и реальных металлургических шлаков приведены в работах [212, 213, 216, 217, 220, 234, 239—254]. Измерения вязкости этих расплавов связаны с рядом затруднений: железистые расплавы при определенных составах и температурах склонны к вспучиванию и вспениванию вследствие выделения из них газов. В присутствии же газов кажущаяся вязкость гетерогенных расплавов ниже истинной ньютоновской вязкости гомогенных расплавов. Кроме того, железо в расплавах присутствует в форме как двух-, так и трехвалентного. Их соотношение зависит от температуры, составов расплава и газовой фазы.

Оксид железа образуется в результате распада закиси по реакции  $3\text{FeO} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}$  в атмосфере азота [362] и в вакууме [363].

Изучение равновесия между  $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в расплаве в зависимости от его состава и температуры показало [364], что с повышением температуры равновесие сдвигается в сторону образования закиси железа. При  $1320-1410^\circ\text{C}$  закиси железа в расплаве содержится на 50% больше, чем при  $1230-1320^\circ\text{C}$ . С увеличением в расплаве содержания кремнезема и глинозема равновесие реакции сдвигается в сторону образования закиси железа, а с увеличением содержания  $\text{CaO}$  — в сторону окиси.

Ионы трехвалентного железа могут приводить к образованию магнетита, который, выкристаллизовываясь первым из силикатного расплава при температурах ниже  $1300^\circ\text{C}$ , гетерогенизирует его и повышает вязкость [365].

По данным Боуэна и Шерера [366], изучивших диаграмму состояния  $\text{FeO}-\text{SiO}_2$  в тиглях из электролитного железа в атмосфере чистого азота, в расплавах этой системы с концентрацией  $\text{SiO}_2$  менее 25% содержится более 5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Увеличение в расплаве содержания кремнезема до 35—40% ведет к снижению содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  примерно до 2%.

Изучение в аналогичных условиях диаграммы состояния системы  $\text{FeO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  [367] показало, что в расплавах присутствует менее 2%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Ю. М. Сизов [368] в атмосфере очищенного азота в шлаках типа свинцового производства, содержащих

(вес. %): CaO — 12; FeO — 44; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 2 и SiO<sub>2</sub> — 40 обнаружил 1,9% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

По данным В. В. Лапина [369], изучившего минералогический состав ряда промышленных шлаков, железосодержащие шлаки, полученные в реальных условиях выплавки металлов, независимо от концентрации в них FeO и SiO<sub>2</sub> содержат около 2% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Установление количества окиси железа в расплавах при различных температурах затруднено, поэтому исследователи содержание железа в них часто пересчитывают на окись или закись.

В силу указанных причин данные различных авторов по изучению вязкости расплавов, содержащих окислы железа и относящиеся к одним и тем же системам, часто несопоставимы.

#### Вязкость расплавов системы FeO—CaO—SiO<sub>2</sub>

Вязкость расплавов системы FeO—CaO—SiO<sub>2</sub> изучена Козакевичем [216], Ф. М. Лоскутовым [247] и А. Ю. Дадабаевым [249, 370]. На рис. 20 представлены изотерма

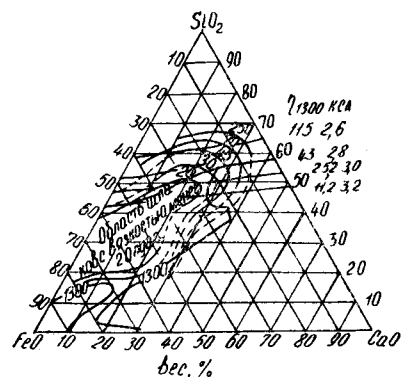
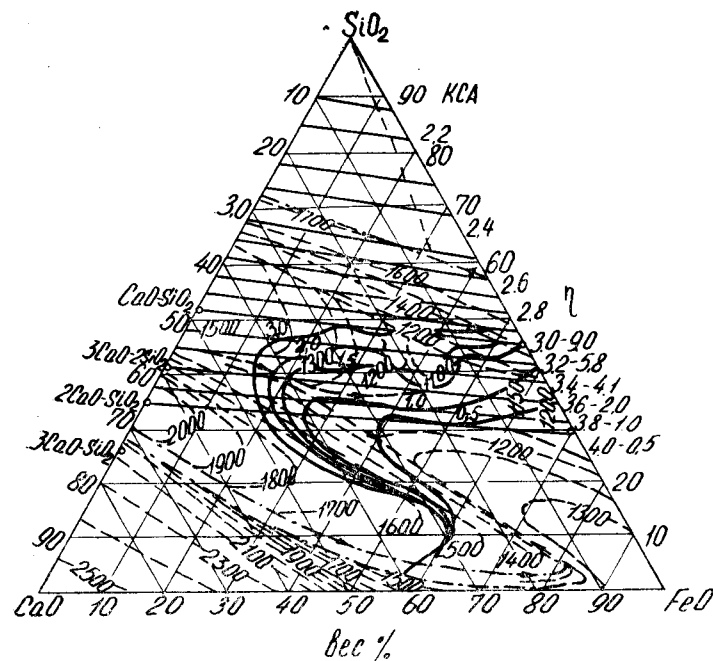


Рис. 20. Система FeO—CaO—SiO<sub>2</sub> с изолиниями КСА, изотермой кристаллизации и изокомами при 1300°C [247, 249, 370]

плавкости при 1300°C рассматриваемой системы по данным Боуэна, Шерера и Поздняка [367], изокомы для той же температуры [247, 249, 370], изолинии КСА и соответствующая им вязкость. Как видно, большая часть изученных расплавов при температуре измерения вязкости гетерогенна.

Область с вязкостью менее 20 П при температуре 1300°C на совмещенной диаграмме Лоскутова и Дадабаева, находящаяся внутри изотермы 1300°C, совпадает с данными вязкости, оцененной по изолиниям КСА.



компонентные системы, в которых указанные три компонента составляют 80—90%. Почти во всех металлургических шлаках присутствуют окислы магния и алюминия. Обычно содержание  $MgO$  в шлаках алтайских и уральских заводов цветной металлургии составляет около 5% и менее, только в шлаках никелевых предприятий содержание  $MgO$  иногда превышает 10%. Содержание глинозема в металлургических шлаках колеблется в пределах от 2 до 10% и лишь в оловянных шлаках оно превышает 10% [117].

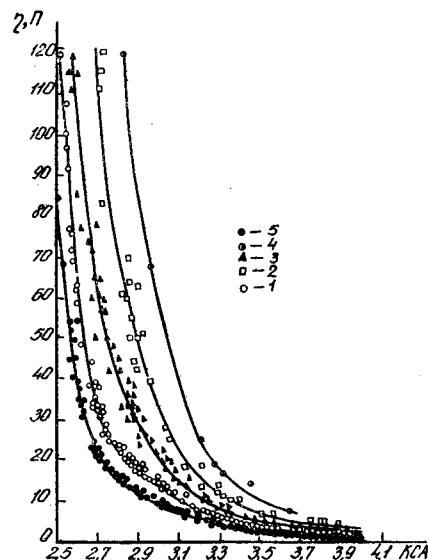


Рис. 22. Зависимость вязкости расплавов системы  $FeO, Fe_2O_3-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  от  $KSA = \frac{Si + 0,75 Al}{O}$  при постоянных температурах [335]: 1 — 1200; 2 — 1250; 3 — 1300; 4 — 1350; 5 — 1400°C

ченную для гомогенных расплавов системы  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  в области  $KSA$  от 3,0 до 4,0 (см. табл. 10).

На рис. 23, 24 и 25 те же экспериментальные данные представлены на концентрационных треугольниках в виде сечений системы  $FeO(Fe_2O_3)-CaO-5MgO-Al_2O_3-SiO_2$ , соответствующих содержанию  $Al_2O_3$  0; 5 и 10 вес. %. На них нане-

Большой экспериментальный материал по изучению вязкости расплавов в области, близкой к техническим шлакам, представлен в работах [328, 335, 350, 372]. Содержание их компонентов изменялось в пределах (вес. %):  $FeO(Fe_2O_3)$  — 0÷45;  $CaO$  — 0÷50;  $SiO_2$  — 25÷65. Содержание  $MgO$  составляло 5%,  $Al_2O_3$  — 0, 5 и 10%.

На рис. 22 представлена зависимость вязкости изученных составов расплавов от  $KSA$  в интервале температур 1200—1400°C. Как видно, вязкость алюмосиликатных расплавов, содержащих окислы железа, так же как и вязкость безжелезистых расплавов, является непрерывной функцией  $KSA$ . Эти данные позволили дополнить таблицы зависимости вязкости от  $KSA$ , полу-

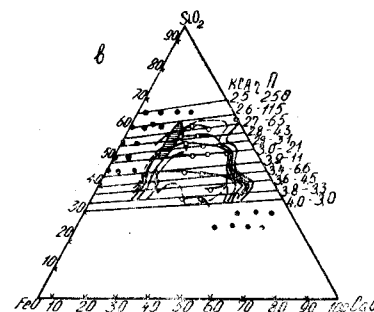
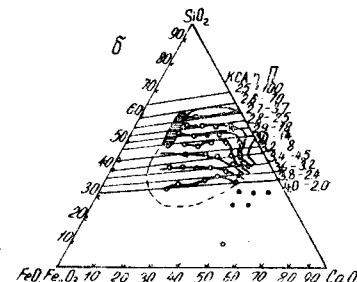
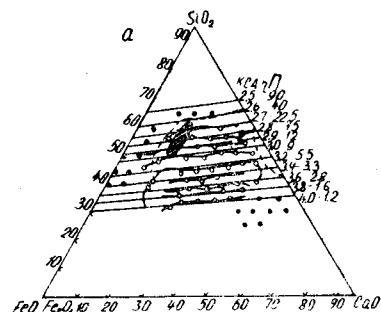


Рис. 23. Система  $FeO, Fe_2O_3-CaO-5MgO-SiO_2$  при 1400 (а), 1350 (б) и 1300°C (в) с изолиниями КСА, изотермами кристаллизации и изокомами (здесь и на рис. 24, 25 заштрихованы области составов расплавов, самопроизвольно вспенивающихся на воздухе) [372]

сены изолинии  $KSA$ , соответствующие им значения вязкости расплавов при 1300, 1350 и 1400°C, экспериментально найденные изокомы и изотермы кристаллизации расплавов. На диаграмме обозначены составы вспенивающихся, а также не расплавившихся при температуре 1450°C расплавов.

В системе  $FeO(Fe_2O_3)-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  в пределах изученных составов изокомы в области гомогенного существования расплавов (в пределах соответствующих изотерм кристаллизации) удовлетворительно совпадают с изолиниями  $KSA$ .

Отклонения экспериментально найденных величин вязкости гомогенных железистых расплавов от величин, определенных по изолиниям  $KSA$  при различных температурах, находятся в пределах от  $\pm 5$  до  $\pm 20\%$ . Это дает основание сделать вывод, что вязкость расплавов системы  $FeO(Fe_2O_3)-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ , так же как и расплавов ранее изученных систем  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ ,



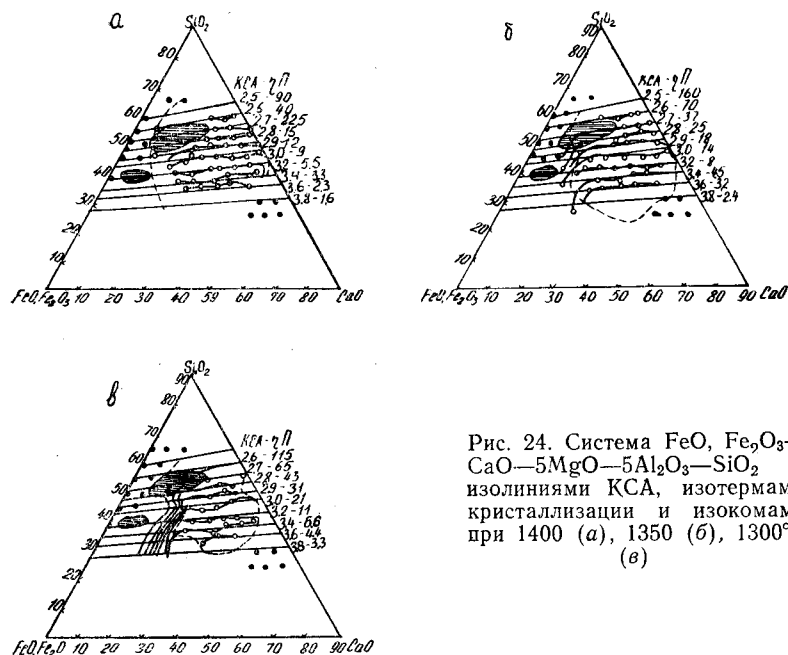


Рис. 24. Система  $\text{FeO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$ — $\text{CaO}$ — $5\text{MgO}$ — $5\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$  с изолиниями КСА, изотермами кристаллизации и изокомами при 1400 (а), 1350 (б), 1300°C (в)

$\text{Me}_x\text{O}_y$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O}$ — $\text{CaO}$ — $\text{MgO}$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$ , может оцениваться и рассчитываться на основе КСА.

Значительные отклонения фактической вязкости от найденной по КСА могут иметь место в случае применения этого метода к реальным гетерогенным шлакам, в которых началась кристаллизация какого-либо тугоплавкого компонента, либо при наличии в них нерасплавившихся компонентов шихты или нерастворившихся огнеупоров.

#### ВЯЗКОСТЬ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ СИЛИКАТНЫХ, АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ И АЛЮМИНАТНЫХ РАСПЛАВОВ

Фторсодержащие силикатные, алюмосиликатные и алюминатные окисные расплавы представляют существенный интерес для многих отраслей промышленности. Фторидные расплавы с содержанием фтора до 70% применяются при выплавке стали в качестве рафинировочных шлаков [373]. Небольшие добавки фтора используются в стеклоделии и

производстве эмалей: до 1% — для ускорения варки стекла [374] и придания ему прозрачности [375], 4—15% — в качестве глушителей стекол и эмалей [374]. В производстве ситаллов фториды при содержании их в расплаве в количестве 0,5—20% играют роль катализаторов кристаллизации [374, 376].

Для управления процессами с использованием фторсодержащих окисных расплавов необходимо знание закономерностей изменения их вязкости от состава и температуры. Была предпринята попытка [377] установить такую закономерность с учетом влияния ионов фтора на анионную структуру окисных расплавов.

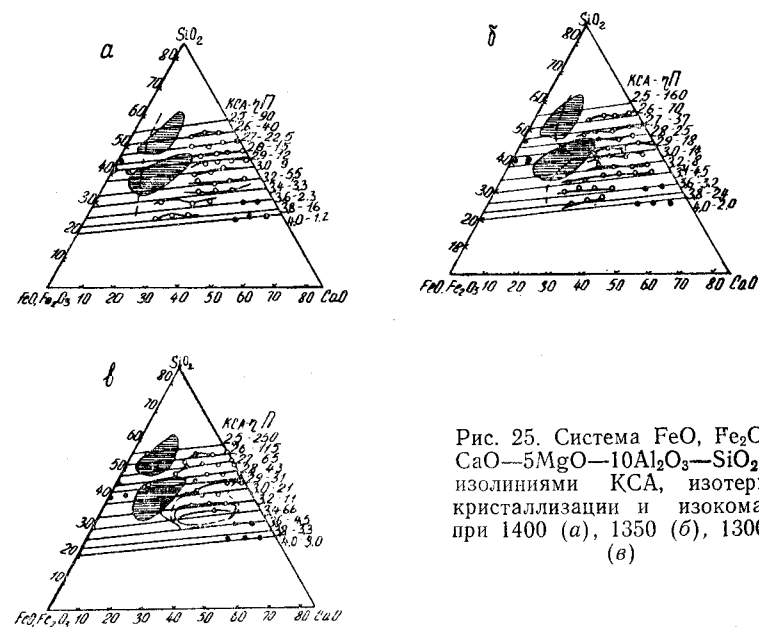
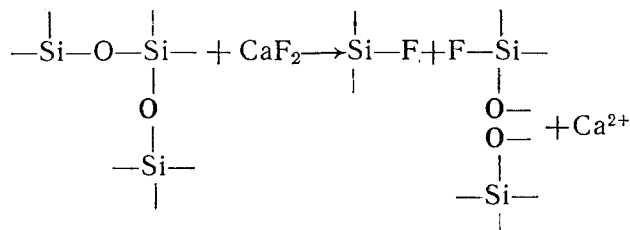


Рис. 25. Система  $\text{FeO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$ — $\text{CaO}$ — $5\text{MgO}$ — $10\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$  с изолиниями КСА, изотермой кристаллизации и изокомами при 1400 (а), 1350 (б), 1300°C (в)

В настоящее время вопрос о механизме внедрения фтора в кремнекислородный каркас является дискуссионным. Исследователи [38, 235, 374—376] придерживаются мнения, что при введении фтора в алюмосиликатные расплавы происходит замена кислорода в анионах фтором за счет разрыва мостиковых связей  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  и образования новых связей  $\equiv\text{Si}-\text{F}$ . Возможность образования таких связей

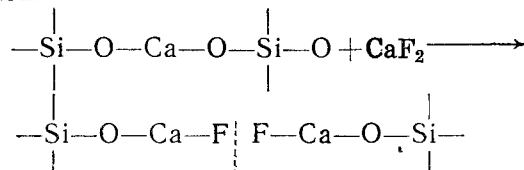
обусловлена близостью ионных радиусов фтора и кислорода, равных соответственно 1,36 и 1,40 Å.

Согласно Козакевичу [235], замена в кремнекислородных анионах кислорода фтором происходит по схеме



При этой замене фтор в структуре анионов играет, как и кислород, роль деполимеризатора, разрушающего структуру, что приводит к уменьшению вязкости расплавов. Такой схемы придерживается ряд исследователей [38, 374—376].

Авторы [234, 380, 381] полагают, что введение фторида кальция в силикатный расплав приводит к сольватации им силиката:



Согласно этой схеме, анионы фтора играют роль, аналогичную катионам одновалентных металлов.

Учитывая существенное влияние фтора на вязкость силикатных расплавов, нам представляется более предпочтительной схема Козакевича. В соответствии с ней ион фтора должен влиять на структуру анионов аналогично иону кислорода. Тогда для характеристики анионной структуры фторсодержащих окисных расплавов может использоваться

$$\text{КСА} = \frac{\text{C} + \text{F}}{\text{Si} + 0,75 \text{Al}}$$

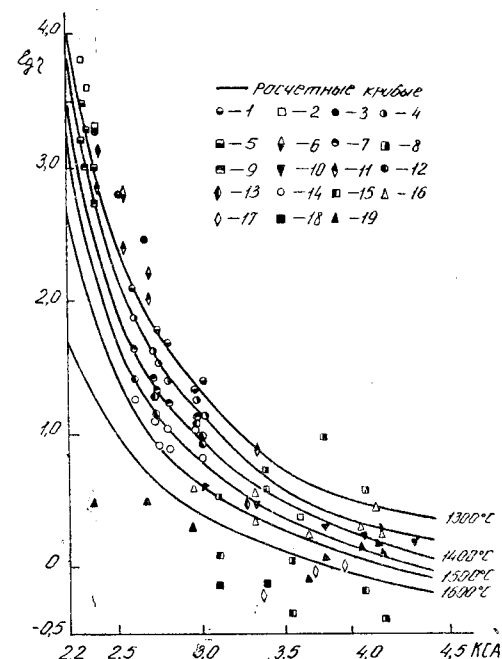
Выше показано, что зависимость вязкости гомогенных силикатных и алюмосиликатных расплавов от КСА выражается уравнением

$$\lg \eta = a + b \text{ КСА} + \frac{10(c + d \text{ КСА})}{4,575 T \cdot 10^{-3}}$$

Рис. 26. Зависимость логарифма вязкости фторсодержащих расплавов

от КСА =  $\frac{\text{O} + \text{F}}{\text{Si} + 0,75 \text{Al}}$  при

постоянных температурах [377]: 1 — 1300°C [234]; 2 — 1300°C [385]; 3 — 1300°C [387]; 4 — 1350°C [234]; 5 — 1350°C [385]; 6 — 1350°C [387]; 7 — 1400°C [234]; 8 — 1400°C [383]; 9 — 1400°C [385]; 10 — 1400°C [386]; 11 — 1400°C [387]; 12 — 1450°C [234]; 13 — 1450°C [386]; 14 — 1500°C [234]; 15 — 1500°C [383]; 16 — 1500°C [384]; 17 — 1600°C [373]; 18 — 1600°C [383]; 19 — 1600°C [384]



в котором коэффициенты  $a, b, c, d$  различны для температур в интервалах 1250—1550 и 1600—2000°C, а также для расплавов, содержащих каркасные ( $2,05 < \text{КСА} < 2,35$ ) и некаркасные ( $2,35 < \text{КСА} < 4,0$ ) анионы [341].

На рис. 26, где сплошными линиями обозначены функции вязкости силикатных и алюмосиликатных расплавов от КСА для различных температур, нанесены обработанные [377] экспериментальные данные авторов [234, 235, 373, 383—387] по измерению вязкости фторсодержащих расплавов. Видно, что вязкость этих расплавов, обозначенная отдельными точками, при постоянных температурах является, как и для расплавов, не содержащих фтора, той же самой непрерывной функцией КСА.

В табл. 15 приведены экспериментальные [234, 235, 373, 383—387] и рассчитанные по вышеуказанному уравнению значения вязкости, а также максимальные расхождения между ними ( $\Delta$ ), выраженные в процентах:

$$\Delta \pm \% = \frac{\eta_{\text{расч}} - \eta_{\text{эксп}}}{\eta_{\text{min}}} 100.$$

Наибольшие средние расхождения между расчетной и экспериментальной вязкостью, равные +275 и -296%, относятся к данным работ [383, 387]. Максимальные расхождения для отдельных температур здесь составляют +350, -332%.

По данным остальных работ, приведенным в таблице, обнаруживается удовлетворительное соответствие расчетных значений вязкости с экспериментальными как для тройных алюминатных и силикатных расплавов, так и для многокомпонентных алюмосиликатных. Данные [234, 235, 384] находятся в хорошем согласии между собой: средние расхождения между расчетной и экспериментальной вязкостью для них равны +13÷35 и -27÷36%.

Несмотря на разнообразие использованных данных, принадлежащих к различным системам и охватывающих широкий диапазон составов, температур и вязкостей, средние расхождения между расчетной и измеренной вязкостью из всех данных, приведенных в таблице, включая и результаты с максимальными отклонениями, равны +85—78%.

Учитывая значительные расхождения экспериментальных вискозиметрических данных для фторсодержащих расплавов между собой (58—130%) для одного и того же состава при измерении разными исследователями, средние расхождения между расчетной и измеряемой вязкостью, равные ±85%, можно признать вполне удовлетворительными. Поскольку измерение вязкости расплавов, особенно фторсодержащих, ввиду склонности их к пирогидролизу (применяемый в черной металлургии фтористый кальций разлагается водяными парами печной атмосферы с улетучиванием фтора в виде фтористого водорода [53]), представляет известные трудности, а большинство технологических процессов допускает сравнительно широкий предел колебаний оптимальных величин вязкости расплава, оценка вязкости фторсодержащих силикатных, алюмосиликатных и алюминатных расплавов на основе химического состава с помощью

$KCA = \frac{C+F}{Si+0,75Al}$  для практических целей является достаточно надежной. Она может применяться для гомогенных

расплавов, содержащих:  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  и  $CaF_2$  от 0 до 70%;  $CaO$  от 0 до 60%;  $FeO(Fe_2O_3)$  от 0 до 30%;  $MgO$  от 0 до 20%;  $Na_2O$ ,  $K_2O$  от 0 до 3%.

Полученные результаты свидетельствуют также о глубокой аналогии деполимеризующего воздействия на анионную структуру силикатных и алюмосиликатных расплавов анионов кислорода и фтора.

#### ВЯЗКОСТЬ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТЕКОЛЬНЫХ, ШЛАКОВЫХ И ЗОЛЬНЫХ РАСПЛАВОВ

В условиях заводской практики большое значение имеет не истинная вязкость, характеризующая внутреннее трение стекольного, шлакового или зольного расплава, подчиняющегося закону вязкого течения Ньютона, а так называемая «кажущаяся вязкость». Обычно в процессе плавки шихт промышленные расплавы являются гетерогенными системами. В жидкой среде взвешены многочисленные твердые частицы кусочков шихты. Если эти кусочки относительно велики (достигают нескольких миллиметров в диаметре) и немногочисленны, они представляют собой грубую взвесь, и на вязкость расплава, а следовательно, и на скорость диффузии в нем ионов влияния не оказывают. Но в процессе плавления твердых кусочков при уменьшении их до  $10^{-3}$ — $10^{-2}$  мм, когда размеры частиц взвеси приближаются к размерам коллоидных частиц, в жидком расплаве резко возрастает внутреннее трение. Перемещение одних частиц жидкости относительно других оказывается затрудненным, увеличивается вязкость шлака. Эта вязкость определяется уже не только силами взаимодействия между частицами жидкости, но и силами трения частиц жидкости о твердые частицы и носит название кажущейся вязкости.

Понятие «кажущаяся вязкость» применимо не только к расплаву, состояние которого на диаграмме плавкости характеризуется точкой, расположенной между линиями ликвидуса и солидуса, но и к расплавам, значительно перегретым над линией ликвидуса, в том случае, когда они представляют собой метастабильную гетерогенную систему с постепенно растворяющимися твердыми частицами [53].

Согласно И. Я. Залкинд с соавт. [390], отклонение вязкости расплавов золы различного состава от вязкости нью-

Таблица 16

Химический состав, измеренная\* и расчетная вязкость промышленных стекловых расплавов

Стекло	Химический состав, есс. %										Сумма компонентов, %	КСА	Вязкость (П), измеренная (расч.) при T, °C		
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	VaO	ZnO			PbO	1300	1400
	Листовое	72,76	1,36	8,11	3,81	0,18	2,86	0,67	—	—	—	—	427 (920)	182 (290)	—
Лабораторное № 23	68,40	3,88	8,50	—	—	9,42	7,14	2,66	—	—	—	310 (510)	132 (170)	105 (96)	
Бутылочное	70,56	0,32	9,39	3,32	0,06	15,66	—	—	—	—	—	372 (480)	168 (152)	—	
Оптическое К-8	68,92	—	—	—	—	10,37	6,02	11,47	2,86	—	—	121 (88)	48 (29)	32 (17)	
Оптическое БК-10	49,55	—	—	—	—	1,25	7,05	5,20	21,56	12,46	2,77	126 (112)	50 (40)	33 (22,4)	

\* По данным [392].

тоновской жидкости наступает на 30—100°C ниже температуры перехода расплава в истинно жидкое состояние при наличии в расплаве кристаллов в количестве 3—20%. По данным М. И. Вдовенко [391], эта величина может достигать 16%.

Представляет интерес рассмотреть возможность оценочного расчета вязкости реальных промышленных многокомпонентных стекловых, шлаковых и зольных расплавов на основе химического состава с помощью КСА. Такой расчет для сопоставления с экспериментальными данными зачастую затрудняется тем, что сумма всех компонентов промышленных расплавов, у которых измерена вязкость, значительно отличается от 100%. Если перед расчетом КСА делать пересчет состава на 100%, то влияние неучтенных в составе расплава компонентов на его вязкость может быть столь значительным, что расхождение сопоставляемых величин существенно превысит таковые для синтетических расплавов, где известно и учитывается содержание всех компонентов.

Таблица 17

Химический состав, измеренная\* и расчетная вязкость промышленных шлаков черной металлургии

Шлаки	Химический состав, вес. %						Сумма компо- нентов, %	КСА	Вязкость (П), измерен- ная (расч.) при T, °C			
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO+ MgO	Fe+ MnO	CaS	1350			1400	1450	1500	
Выплавки ферросили- ция	42	10	43	—	5	100	2,90	18	9,8	6,2	4,8	
	40	12	43	—	5	100	2,91	(17,6) 21,5	(11,5) 11,8	(7,6) 7,4	(5,3) 5,0	
Бессеме- ровские	34	12	47	2	5	100	3,12	(17,2) 30,7	(11,2) 13,4	(7,4) 5,7	(5,1) 4,0	
	35	10	48	2	5	100	3,16	(11,0) 8,1	(7,2) 5,0	(4,5) 3,5	(3,0) 2,7	
Мартенов- ские	36	12	44	3	5	100	3,06	(8,8) 14,0	(6,3) 6,7	(4,4) 4,5	(3,0) 3,2	
	38	10	44	3	5	100	3,06	(12,0) 11,8	(8,0) 6,0	(5,1) 4,4	(3,5) 3,2	
								(12,0)	(8,0)	(5,1)	(3,5)	

\* По данным [393].

В табл. 16—22 приводится сопоставление измеренной и рассчитанной (в скобках) или определяемой по графикам  $\eta=f$  (КСА) вязкости промышленных стекловых, шлаковых и зольных расплавов, у которых сумма компонентов, характеризующих химический состав, близка к 100%.

Как видно из данных таблиц, число компонентов в рассмотренных реальных промышленных расплавах составляет

Таблица 18

Химический состав, измеренная \* и расчетная вязкость промышленных доменных шлаков

Химический состав, вес. %							Сумма компонентов, %	КСА	Вязкость (П), измеренная (расч.) при $T, ^\circ\text{C}$	
$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{MnO}$	$\text{FeO}$	$\text{CaS}$			1450	1500
40,18	10,20	48,20	0,55	0,10	0,32	0,45	100	3,07	3,2(5,5)	2,4(3,4)
35,97	17,59	46,03	0,18	—	0,12	0,11	100	2,96	13,5(6,6)	7,0(4,5)
27,33	27,40	45,00	0,10	—	0,17	—	100	2,96	7,2(6,6)	4,5(4,5)
32,11	12,07	48,42	2,03	0,27	0,33	4,77	100	3,29	10,1(3,4)	4,0(2,5)
31,57	14,01	46,49	2,02	0,22	0,36	5,33	100	3,21	4,1(4,0)	2,2(2,8)
32,08	15,70	45,27	2,04	0,28	0,67	3,96	100	3,14	18,7(4,4)	5,6(3,0)
30,79	18,02	44,43	1,85	0,26	0,15	4,50	100	3,10	2,3(4,8)	1,5(3,4)
29,61	20,48	42,68	1,80	0,25	0,26	4,93	100	3,02	2,0(6,0)	1,8(3,8)
31,65	12,22	40,27	4,16	4,53	1,00	6,17	100	3,30	3,5(3,4)	—
31,33	13,22	39,95	4,77	4,04	0,71	6,30	100	3,27	6,5(3,7)	3,6(2,6)
31,31	14,85	38,66	4,33	4,15	0,53	6,17	100	3,17	2,5(4,3)	2,0(2,9)
30,55	17,34	37,48	4,28	3,20	0,80	6,35	100	3,11	4,8(4,8)	3,6(3,2)
29,99	18,81	37,16	4,16	3,25	0,60	6,03	100	3,06	2,5(5,1)	2,3(3,5)
28,93	21,01	35,80	4,39	3,18	0,71	5,99	100	3,03	12,0(6,0)	6,2(3,8)
41,04	13,84	38,93	5,25	0,11	0,86	—	100	2,95	10,0(7,0)	7,5(4,5)
35,74	13,61	34,42	15,45	0,08	0,70	—	100	3,26	2,3(3,7)	1,6(2,6)

\* По данным [393].

5—12, анионная структура их меняется от близкой к кремнезему (КСА=2,02) до ортосиликатной (КСА=4,0), а содержание каждого из компонентов варьирует в широких пределах (вес. %):  $\text{SiO}_2$  — 23÷71;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 0÷35;  $\text{CaO}$  — 0÷48;  $\text{MgO}$  — 0÷18;  $\text{FeO}$  ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) — 0÷20;  $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$  — 0÷17;  $\text{ZnO}$  — 0÷10;  $\text{PbO}$  — 0÷4;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  — 0÷3;  $\text{V}_2\text{O}_5$  — 0÷11,5 и  $\text{MnO}$  — 0÷4,5. Несмотря на это, для большинства расплавов, особенно при более высоких температурах измеряемого

Таблица 19  
Химический состав, измеренная \* и расчетная вязкость промышленных шлаков никелевого производства

Химический состав, вес. %							Сумма компонентов, %	КСА	Вязкость (П), измеренная (расч.) при $T, ^\circ\text{C}$		
$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{MnO}$	$\text{FeO}$				1250	1300	1350
44,40	5,65	22,72	7,74	—	15,37	95,88	2,99	29,5(36,0)	11,7(14,0)	18,2(23,6)	11,7(14,0)
38,14	7,30	22,35	8,36	—	19,20	95,35	3,17	13,0(18,5)	6,2(9,4)	9,0(13,6)	6,2(9,4)
40,97	6,60	24,45	6,52	—	16,95	95,49	3,07	16,0(28,6)	7,5(11,8)	10,5(18,0)	7,5(11,8)
42,97	7,98	20,90	6,84	3,27	16,12	98,19	2,96	25,5(41,5)	11,5(15,4)	17,0(26,0)	11,5(15,4)
42,33	6,44	20,68	6,08	2,04	17,53	95,10	2,91	19,0(22,0)	7,8(10,6)	11,5(15,0)	7,8(10,6)
45,05	7,30	20,95	7,00	—	16,40	96,70	2,91	39,5(53,0)	20,5(17,2)	27,5(30,6)	20,5(17,2)
44,23	5,60	22,72	7,77	—	15,98	96,30	3,00	27,0(35,0)	11,5(13,8)	17,0(23,2)	11,5(13,8)
40,99	5,30	21,90	10,40	—	15,72	94,31	3,18	30,0(17,8)	12,0(9,2)	19,0(12,0)	12,0(9,2)
38,83	5,00	20,68	14,98	—	15,30	94,79	3,33	14,0(6,4)	45,0(11,0)	22,0(7,8)	45,0(11,0)
38,39	4,80	20,64	15,80	—	13,60	93,23	3,47	(8,0)	24,0(4,6)	67,0(15,8)	24,0(4,6)
38,59	4,50	19,23	17,90	—	15,50	95,72	3,42	Кр. (8,8)	50(5,2)	140(6,4)	50(5,2)
38,14	7,30	22,28	8,25	—	19,80	95,77	3,18	13,0(18,0)	9,0(12,2)	9,0(12,2)	7,5(9,2)
38,80	7,10	21,97	8,18	—	18,93	94,98	3,14	8,0(10,0)	11,5(14,0)	11,5(14,0)	16,0(20,6)
43,90	6,80	20,18	7,32	—	17,40	95,60	2,94	11,0(16,0)	15,0(27,8)	23,0(45,0)	23,0(45,0)
44,75	6,50	19,53	7,30	—	17,23	95,31	2,92	26,0(52,0)	20,0(30,0)	20,0(30,0)	15,0(17,0)
42,20	—	22,70	7,77	—	15,38	90,05	3,10	12,0(11,0)	18,0(17,8)	18,0(17,8)	29,0(24,5)
39,53	—	20,75	7,68	—	20,40	88,36	3,28	16,5(12,8)	13,0(9,0)	13,0(9,0)	11,0(7,2)

\* По данным [394].

Таблица 20

Химический состав, измеренная \* и расчетная вязкость промышленных шлаков меднелийного и свинцового производства

Химический состав, вес. %										Сумма компо- нентов, %	KCA	Вязкость (П), изме- ренная (расч.) при T, °C					
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	MnO	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>			Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S				
56,03	8,78	12,78	3,91	0,11	11,60	1,72	2,20	1,30	0,40	0,13	0,11	99,07	2,55	357 (324)	182 (166)	116 (100)	72 (60)
54,95	8,50	12,00	2,02	0,08	12,90	1,65	1,26	1,17	0,55	0,15	0,31	95,53	2,50	388 (525)	173 (250)	104 (160)	68 (90)
50,02	8,31	20,50	8,50	0,11	5,17	0,63	1,35	0,95	0,58	1,66	0,12	97,90	2,77	46 (85)	34 (48)	29 (28)	24 (17)
47,85	8,00	19,60	8,12	0,10	4,94	0,60	5,75	0,91	2,46	1,58	0,11	100,20	2,91	48 (53)	36 (31)	29 (17)	23 (11)
40,55	6,37	22,03	5,87	0,95	17,23	2,14	0,44	1,00	0,33	2,00	0,47	99,38	3,15	34 (20)	25 (14)	18 (10)	14 (7)
45,75	5,52	16,75	8,50	0,75	15,00	1,90	0,32	0,75	0,33	3,00	0,25	96,15	2,99	30 (36)	22 (24)	17 (14)	12 (9)

43,36	5,44	15,87	8,05	0,70	14,22	1,80	4,72	0,71	2,20	2,84	0,21	100,12	3,14	34 (20)	28 (14)	23 (10)	20 (7)
25,6	6,6	10,5	3,9	—	40,03	—	—	—	6,4	2,25	0,79	96,07	3,76	2,0 (4,8)	1,0 (3,4)	—	—
23,3	6,3	9,2	3,65	—	44,13	—	—	—	7,2	2,61	1,2	97,59	4,00	1 (3,9)	1 (3,0)	—	—
30,4	5,4	10,7	3,8	—	34,24	—	—	—	8,9	2,05	1,9	97,39	3,50	3 (5,5)	4 (7,5)	—	—
24,8	4,7	9,4	3,5	—	38,5	—	—	—	9,7	3,98	1,6	96,18	3,91	2,5 (4,1)	2,0 (3,0)	—	—
26,6	4,5	15,8	1,3	—	35,2	—	—	—	10,0	1,5	1,5	96,4	3,86	3,5 (4,2)	3,0 (3,1)	—	—
27,0	6,05	7,7	3,5	—	41,6	—	—	—	6,9	2,48	1,1	95,73	3,67	3,5 (5,4)	3,0 (3,9)	—	—
28,1	5,2	13,7	3,7	—	35,1	—	—	—	8,6	1,94	1,8	98,14	3,72	4,0 (5,0)	—	—	—
27,7	5,1	16,0	3,6	—	34,3	—	—	—	8,4	—	1,94	98,84	3,79	3,5 (4,6)	—	—	—

\* По данным [119, 395].

Таблица 21

Химический состав, измеренная \* и расчетная вязкость зольных расплавов углей Экибастузского месторождения

Химический состав, вес. %							Сумма компо- нентов, %	КСА	Вязкость (П), измеренная (расч.) при T, °C			
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>		1500	1600	1700	1800
65,42	32,55	0,90	0,51	0,28	—	—	0,23	99,89	2,02	550(50200)	210(330)	102(110)
68,26	29,30	0,90	0,51	0,28	0,44	0,08	0,26	100,03	2,02	—	340(330)	90(110)
68,60	28,19	1,81	0,67	0,38	0,40	0,05	0,17	100,28	2,03	—	—	63(72)
62,00	35,56	1,24	0,67	0,39	—	—	0,25	100,11	2,03	—	187(200)	62(72)
62,40	33,64	2,16	0,51	0,30	—	—	0,30	99,31	2,04	—	—	92(52)
66,66	29,79	2,11	0,67	0,30	0,31	0,08	0,11	100,03	2,04	—	95(138)	46(52)
71,26	29,19	1,81	0,82	0,42	0,55	0,17	0,11	101,33	2,04	650(40000)	140(138)	43(52)
70,03	23,80	4,00	0,75	0,30	—	—	0,53	99,41	2,06	400(407)	88(87)	28(32)
58,60	33,56	5,44	1,23	0,44	0,29	0,11	0,40	100,07	2,10	400(5500)	36(44)	20(19)
65,55	24,59	4,01	3,16	0,94	—	—	0,79	99,04	2,11	350(112)	135(40)	65(18)
62,92	28,00	6,60	0,68	0,41	0,51	0,64	0,53	100,29	2,11	—	—	30(18)
62,10	27,04	7,71	1,09	0,48	0,60	0,51	0,08	99,61	2,11	—	60(40)	—
62,03	24,85	4,76	3,63	0,73	—	—	2,22	98,22	2,12	420(3550)	120(96)	42(35)
66,4	20,9	5,8	1,7	0,8	—	—	1,6	97,2	2,14	220(2300)	65(68)	30(28)
62,30	26,16	9,64	1,37	0,49	0,38	0,05	0,05	100,44	2,16	500(1320)	90(66)	28(24)

\* По данным [270, 271].

Таблица 22

Химический состав, измеренная \* и расчетная вязкость зольных расплавов углей различных месторождений

Уголь	Химический состав, вес. %							Сумма компо- нентов, %	КСА	Вязкость (П), измеренная (расч.) при T, °C						
										1300	1400	1500	1600	1700	1800	
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O			SO <sub>3</sub>						
Куусекинский	60,14	28,51	4,34	2,17	2,92	—	—	0,97	99,05	2,16	—	—	445 (1320)	245 (66)	100 (24)	50 (11)
Карагандинский	55,80	30,09	6,82	5,49	0,49	1,44	0,77	3,31	104,21	2,18	—	—	240 (870)	75 (48)	25 (20)	—
Карагандинский	53,65	24,29	6,65	6,85	0,89	0,86	1,40	5,41	100,00	2,24	—	—	650 (1520)	138 (30)	50 (13)	17
Челябинский	56,74	26,12	8,07	3,02	2,50	—	—	1,27	97,73	2,23	—	—	450 (1860)	232 (363)	100 (40)	25
Челябинский	50,86	27,29	11,16	3,41	2,40	0,83	1,55	2,46	99,96	2,29	100 (2500)	40 (726)	27 (158)	20 (22)	11 (10)	—
Кушмурунский	64,00	12,70	11,34	6,31	1,64	—	—	2,86	96,85	2,29	—	—	330 (726)	70 (158)	—	—
Ангреский	39,26	21,89	12,26	11,95	3,86	—	—	11,06	100,28	2,57	128 (148)	35 (49)	18 (16)	7 (6,9)	—	—
Назаровский	37,12	13,60	12,65	23,03	2,28	—	—	9,33	98,01	2,86	75 (34)	13 (13)	—	—	—	—
Назаровский	29,69	10,98	11,66	30,09	6,67	—	—	12,53	101,62	3,55	5 (4,9)	—	—	—	—	—
Ирша-Бородин- ский	33,69	8,11	9,31	35,80	4,57	0,32	0,40	7,05	99,25	3,08	18 (16)	—	—	—	—	—

\* По данным [270, 271].

интервала, определенная с помощью КСА расчетная вязкость находится в хорошем согласии с экспериментально найденным ее значением. Статистическая обработка данных показывает, что в 37,4% случаев расхождения не превышают  $\pm 25\%$ ; в 20,9% случаев — от 25 до 50%; в 21,3% случаев — от 50 до 100% и лишь в 2,2% случаев при КСА менее 2,10 при наиболее низких температурах измеряемого интервала расхождение может достичь примерно одного порядка.

Поскольку технологические процессы с использованием силикатных и алюмосиликатных расплавов допускают колебания оптимальной вязкости в 1,5—2 раза, оценка кажущейся вязкости промышленных реальных расплавов по КСА с указанной точностью на основе химического состава дает для технологических целей вполне приемлемые результаты. Таким образом, описанный метод может быть рекомендован для применения в черной, цветной металлургии, стекольном производстве и теплоэнергетике для оценки по химическому составу вязкости как однородных, так и реальных шлаковых, стекольных и зольных расплавов.

## ОБЛАСТИ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ СОСТАВОМ, СТРУКТУРОЙ И ВЯЗКОСТЬЮ СИЛИКАТНЫХ И АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ

Взаимосвязь между составом, структурой и вязкостью однородных силикатных и алюмосиликатных расплавов в широком интервале составов и температур, выражающаяся при помощи коэффициента структуры анионов, может быть применена в различных областях науки и техники, где проводится исследование и использование окисных расплавов со следующими целями:

- для сравнительной оценки влияния природы вводимых в расплав окислов на его вязкость;

- для оценки и расчета на основе химического состава вязкости расплавов, для подбора составов расплава с необходимой вязкостью при заданной температуре, а следовательно, для подбора оптимальных составов металлургических и топливных шлаков и оптимального температурного режима варки стекольных расплавов;

- для подбора составов при синтезе стеклокристаллических материалов;

- для оценки и расчета свойств расплавов, существенно зависящих от их анионной структуры и тесно связанных с вязкостью (к ним могут быть отнесены свойства, связанные с массопереносом в расплавах, — скорость стеклообразования или плавления шихты, кристаллизация переохлажденных расплавов, их электропроводность и ряд других);

- при исследовании влияния окислов-модификаторов на различные свойства расплавов путем исключения влияния анионной структуры подбором расплавов с одинаковой структурой — при постоянном КСА.

В отдельных случаях учет анионной структуры окисных



расплавов может использоваться при оценке и прогнозировании ряда свойств переохлажденных расплавов — стекол, в частности, химической стойкости, кристаллизационной способности и др.

#### СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ОКИСЛОВ-МОДИФИКАТОРОВ НА ВЯЗКОСТЬ ГОМОГЕННЫХ СИЛИКАТНЫХ И АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ

Как показано в главе 1 (табл. 4), согласно Сану [11], окислы по энергии единичной связи катион — кислород при соответствующих координационных числах ионов по кислороду могут быть условно разделены на стеклообразователи с энергией более 80 ккал/моль, промежуточные с энергией связи 60—80 ккал/моль и модификаторы с энергией связи катион — кислород менее 60 ккал/моль.

Фактические координационные числа по кислороду ионов-сеткообразователей и промежуточных в окисных расплавах и стеклах ввиду отсутствия прямых методов их исследования изучены недостаточно. Неясен также вопрос об условиях, в которых ряд ионов-сеткообразователей может заменять в расплавах ионы кремния, находясь в тетраэдрической координации по кислороду.

Представляет интерес сравнительная оценка влияния различных окислов-модификаторов и промежуточных окислов, играющих роль модификаторов, на деполимеризацию анионной структуры при введении их в силикатные или алюмосиликатные расплавы в эквимолекулярных или равных весовых количествах. Это может быть осуществлено с учетом влияния окислов на величину  $KCA = \frac{O}{Si + 0,75 Al}$ , характеризующего анионную структуру и вязкость гомогенных расплавов.

Совершенно очевидно, что при введении в силикатный или алюмосиликатный расплав равного числа молей окислов-модификаторов их влияние на снижение вязкости гомогенных расплавов будет уменьшаться в ряду  $Me_2O_5—MeO_3(Me_2O_3)—MeO_2—MeO(Me_2O)$ , а в расчете на 1 г-ион вводимого катиона-модификатора — в ряду  $MeO_3—Me_2O_5—MeO_2—Me_2O_3—MeO—Me_2O$  в соответствии с относительным количеством вводимого с ними числа грамм-ионов кислорода, приводящего к деполимеризации кремнекислородных или кремнеалюмокислородных анионов. В указанных рядах число грамм-ионов

кислорода в моле окисла уменьшается соответственно от 5 до 1 и от 3 до 0,5.

Влияние окислов-модификаторов, вводимых в равных весовых количествах, на снижение вязкости расплавов, показано в табл. 23, где представлено в порядке убывания число

Таблица 23

Ряд окислов-модификаторов по их понижающему влиянию на вязкость гомогенных силикатных и алюмосиликатных расплавов

Окисел	Число г-ионов кислорода в 1 вес. % окис- ла · 10 <sup>3</sup>	Окисел	Число г-ионов кислорода в 1 вес. % окис- ла · 10 <sup>3</sup>
H <sub>2</sub> O	55,494	NiO	13,389
BeO	39,968	CoO	13,344
Li <sub>2</sub> O	33,467	SnO <sub>2</sub>	13,271
TiO <sub>2</sub>	25,031	ZnO	12,288
MgO	24,802	K <sub>2</sub> O	10,617
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,734	SrO	9,650
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,785	CdO	7,788
CaO	17,832	Cu <sub>2</sub> O	6,986
ZrO <sub>2</sub>	16,231	BaO	6,521
Na <sub>2</sub> O	16,132	Rb <sub>2</sub> O	5,349
MnO	14,098	PbO	4,480
FeO	13,918	Cs <sub>2</sub> O	3,550

грамм-ионов кислорода, вводимого в расплав с одним весовым процентом окисла. Число вносимых в расплав с одним весовым процентом кремнезема и глинозема грамм-ионов кремния и алюминия, находящихся в тетраэдрической координации по кислороду и входящих в анионную структуру, а также ионов кислорода определяется следующими величинами:  $Si_{SiO_2}^{IV} = \frac{1}{\text{мол.в.} \cdot SiO_2} = 1,6650 \cdot 10^{-2}$ ,  $Al_{Al_2O_3}^{IV} = \frac{2 \cdot 0,75}{\text{мол.в.} \cdot Al_2O_3} = 1,4715 \cdot 10^{-2}$ ;  $O_{SiO_2} = \frac{2}{\text{мол.в.} \cdot SiO_2} = 3,3300 \cdot 10^{-2}$  и  $O_{Al_2O_3} = \frac{3}{\text{мол.в.} \cdot Al_2O_3} = 2,9429 \cdot 10^{-2}$ , где мол. в. — молекулярный вес соответствующего окисла. Естественно, что в этом порядке будет уменьшаться и деполимеризирующее влияние окислов на

анионную структуру расплавов, а следовательно, и на снижение их вязкости.

Следует отметить, что из всех окислов при введении в равных весовых количествах наибольшее влияние на снижение вязкости силикатных и алюмосиликатных расплавов оказывает вода, а также окислы относительно легких элементов — бериллия, лития, титана, магния. Существенно меньше влияет на вязкость расплавов введение в них окислов тяжелых элементов — цезия, свинца, рубидия, бария, меди, кадмия, стронция. По количеству вводимого в расплав кислорода с 1 вес. % окислы щелочных металлов цезия и лития различаются примерно в 10 раз, а щелочноземельных металлов бария и бериллия — в 6 раз.

Приведенная таблица может служить для сравнительной оценки влияния окислов-модификаторов и промежуточных, имеющих единичную связь катион — кислород менее 80 ккал/моль, на вязкость гомогенных окисных расплавов при введении их в расплав в равном весовом количестве или при равной весовой замене одного из окислов другими.

#### ОЦЕНКА И РАСЧЕТ ВЯЗКОСТИ ГОМОГЕННЫХ СИЛИКАТНЫХ И АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА, А ТАКЖЕ ПОДБОР СОСТАВОВ РАСПЛАВОВ С НЕОБХОДИМОЙ ВЯЗКОСТЬЮ ПРИ ЗАДАННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

В главе 3 показано, что учет анионной структуры расплавов с помощью КСА, рассчитываемого на основе их химического состава, позволяет с удовлетворительной для практических целей точностью оценивать и рассчитывать вязкость как синтетических силикатных и алюмосиликатных многокомпонентных расплавов, содержащих окислы щелочных, щелочноземельных, цветных и черных металлов, так и реальных промышленных шлаковых, стекольных и зольных расплавов, которые зачастую являются гетерогенными жидкостями, сохраняющими, однако, свойства ньютоновских жидкостей при содержании твердой взвеси до 20%. Однако в последнем случае точность оценки вязкости по химическому составу существенно ниже.

Оценка вязкости гомогенных расплавов для составов от близких к кремнезему до ортосиликатных в температурном интервале от 1250 до 2000°C, как уже отмечалось нами, может быть осуществлена путем расчета КСА расплава с

последующим определением вязкости при соответствующих температурах по кривым зависимости вязкости от КСА при постоянной температуре (см. рис. 10, 13), построенным с помощью данных из табл. 10.

В указанных пределах составов и температур вязкость расплавов может быть рассчитана по экспоненциальным уравнениям зависимости вязкости от состава и температуры.

При определении по этим методам вязкости или построении политемпературной вязкости расплавов во избежание попадания в температурную область, где они гетерогенны вследствие начавшейся кристаллизации и где описанная взаимосвязь между составом, структурой и вязкостью не имеет места, необходимо пользоваться соответствующими диаграммами состояния (или плавкости). В случае многокомпонентных расплавов, для которых необходимые диаграммы состояния отсутствуют, для ориентировочной оценки температуры кристаллизации расплавов можно произвести перерасчет их составов на трех- или четырехкомпонентную систему с известной диаграммой состояния, но так, чтобы сумма учтенных при перерасчете компонентов составляла не менее 90—95%.

При использовании таких диаграмм с нанесенными на них изолиниями КСА (см., например, рис. 14) задача оценки вязкости гомогенных расплавов по химическому составу существенно упрощается и не требует проведения расчетов КСА. Кроме того, при этом появляется возможность подбора составов расплавов, имеющих необходимую вязкость при заданной температуре, т. е. выбора оптимального состава шлакового или стекольного расплава в данной системе.

Для нахождения вязкости гомогенных расплавов на диаграмме с изолиниями КСА методом интерполяции определяются соответствующие искомому составу КСА и температура кристаллизации. Затем по графикам зависимости  $\eta = f(\text{КСА})$  (см. рис. 10, 13) находится вязкость в температурной области гомогенного существования расплавов.

Для подбора же составов расплава с необходимой вязкостью при заданной температуре по графику  $\eta = f(\text{КСА})$  (см. рис. 10, 13 или табл. 10) определяется, какое значение КСА должны иметь искомые расплавы. Затем по этому значению на соответствующих диаграммах с изолиниями КСА находятся составы расплавов, которые гомогенны при данной

температуре, и из них выбирается наиболее подходящий с учетом положения в поле кристаллизации определенной фазы и других факторов. На эти диаграммы могут быть нанесены изолинии и других важных свойств расплавов (составов).

Рассмотрим пример подбора оптимального состава шлака цветной металлургии при комплексном извлечении из него путем восстановления цветных металлов и железа [399, 400]. Как известно, шлаки цветной металлургии кроме цветных металлов, окислов кальция, магния, алюминия, кремния и ряда других компонентов содержат от 15 до 50% окислов железа. Такие шлаки при осуществлении процессов окисления или восстановления, связанных с обильным газовыделением, способны к вспениванию [401].

Процесс вспенивания приводит к резкому увеличению объема расплава и выбросу его из металлургического агрегата. Это, в свою очередь, вызывает нарушение технологического режима, а зачастую и аварийные остановки.

При подборе оптимальных составов конечных шлаков цветной металлургии при глубоком восстановлении и извлечении из них цветных металлов и железа кроме учета способности их к вспениванию должна быть обеспечена путем корректировки состава минимальным количеством флюсов (обычно извести или известняка) возможно более низкая температура кристаллизации, а также вязкость при выпуске через шпур не более 10—15 П [118], а при выпуске через шлаковое окно — не более 60 П [119]. Вязкость шлаков коксовой доменной плавки в нормальных условиях при 1500°C колеблется от 2 до 10 П [393], а при выплавке стали и ферросплавов при той же температуре — 3—7 П [110]. Шлаки, удовлетворяющие этим условиям при температуре выпуска, например 1300°C, должны иметь КСА соответственно более 3,1 и 2,7 и температуру кристаллизации ниже 1300°C [372].

В связи с тем, что в процессе переработки шлака цветные металлы (Cu, Ni, Co, Pb, Zn) восстанавливаются из него практически полностью прежде, чем восстановится значительное количество железа, основными компонентами конечного шлака являются окислы железа, кальция, магния, алюминия и кремния, сумма их в шлаках цветной металлургии обычно составляет около 95%.

Для подбора оптимальных составов шлаков в системе  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ — $\text{CaO}$ — $\text{MgO}$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$  по вязкости, темпе-

ратуре кристаллизации и способности к вспениванию могут быть использованы построенные Е. Т. Изотовой [350] диаграммы для указанной системы с изолиниями КСА, изотермами кристаллизации и областями составов шлаков, пенящихся при плавлении на воздухе. Одна из этих диаграмм представлена на рис. 27. На ней точкой А обозначен состав исходного шлака в пересчете на систему  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ — $\text{CaO}$ — $\text{MgO}$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$ .

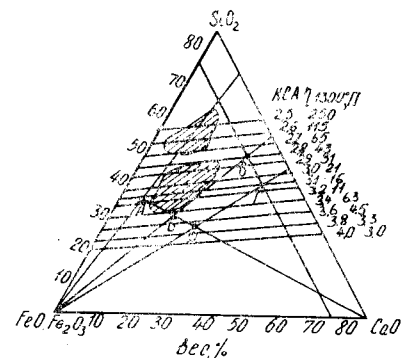


Рис. 27. Корректировка состава шлака в системе  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ — $\text{CaO}$ — $5\text{MgO}$ — $10\text{Al}_2\text{O}_3$  для глубокого извлечения железа. А — исходный состав шлака; В, В', Д — промежуточные составы; Г — конечный состав шлака [400] (заштрихованы области составов расплавов, самопроизвольно вспенивающихся на воздухе)

При извлечении из этого шлака железа его состав в первом приближении будет изменяться по лучу  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ —А и в интервале содержаний окислов железа от 35 до 15% будет проходить через область вспенивающихся шлаков. Чтобы этого избежать, необходимо с помощью добавок  $\text{CaO}$  (или известняка) по лучу  $\text{CaO}$ —А вывести состав А в точку В, лежащую на пересечении луча  $\text{CaO}$ —А с лучом, исходящим из вершины  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и касательным к области вспенивания. Минимальная добавка известкового флюса, необходимая для избежания вспенивания шлака, рассчитывается по правилу рычага. Однако эта добавка извести, предотвращая вспенивание шлака, при глубоком извлечении из него железа (до содержания 10%  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) не обеспечивает необходимой вязкости, последняя в данном случае должна составлять 15 П. При достижении в шлаке В содержания окислов железа 10% КСА шлака снизится с 3,5 до 2,8, а вязкость при 1300°C повысится с 5,5 до 43 П.

Чтобы вязкость конечного шлака при извлечении из него окислов железа до содержания 10% не превышала 16 П, необходимо, чтобы состав его лежал на пересечении прямой,

соответствующей 10% FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с изолинией КСА 3,1, т. е. в точке Г. Для этого потребуется добавка к исходному шлаку извести в количестве, необходимом для выведения его состава из точки А в точку Д. По приведенной диаграмме можно оценивать изменение вязкости шлаков при различных температурах, различных добавках к исходному шлаку извести и различных степенях извлечения из него железа в процессе переработки.

#### ПОДБОР СОСТАВОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Технология производства стеклокристаллических материалов из заданного сырья заключается в получении из него самопроизвольного некристаллизующегося расплава, формирования стеклоизделия и направленной кристаллизации последнего с помощью предварительно добавляемых стимуляторов кристаллизации и соответствующей термообработки. В связи с этим при выборе составов шихты для получения стеклокристаллических материалов должны учитываться следующие основные факторы:

а) способность расплава выбранного состава к переохлаждению и образованию самопроизвольно некристаллизующегося стекла;

б) возможность варки, гомогенизации и осветления стекольного расплава при обычных температурах стекловарения (1500—1600°C);

в) благоприятные выработочные свойства стекломассы;

г) при использовании соответствующего стимулятора возможность получения при кристаллизации стекла в качестве основной фазы минерала, обладающего требуемыми свойствами;

д) относительно невысокая продолжительность термообработки стеклоизделий при их ситаллизации и отсутствие деформации стеклоизделий при ее осуществлении.

При учете вышеуказанных факторов должна преследоваться цель использования наиболее дешевых и недефицитных сырьевых материалов.

Изложенная выше взаимосвязь между химическим составом, структурой и вязкостью силикатных и алюмосиликатных расплавов в значительной мере способствует подбору составов расплавов для получения стекол и стеклокристал-

лических материалов — ситаллов, шлакоситаллов, каменного литья [402]. Так, например, гомогенные расплавы с КСА = 2,45—3,0 имеют при 1500°C вязкость не более 50 П, при медленном охлаждении на воздухе образуют однородные и хорошо осветленные стекла. Расплавы с КСА > 3 склонны к самопроизвольной кристаллизации или для получения из них стекла надо вести охлаждение с большей скоростью, а расплавы с КСА < 2,4 при температурах варки не выше 1500°C плохо провариваются и осветляются из-за высокой вязкости.

Наиболее благоприятны для получения стеклокристаллических материалов расплавы с температурой кристаллизации ниже 1300—1350°C и КСА = 2,6—2,9. С понижением КСА вследствие усложнения анионной структуры кристаллизационная способность стекол падает, а продолжительность термообработки при их кристаллизации возрастает [403—405].

При проектировании стеклокристаллических материалов, например, на основе многокомпонентных силикатных промышленных отходов или горных пород, состав их, как правило, может быть приведен к системам из 3—4 компонентов, с известными диаграммами состояния. Содержание побочных компонентов будет сказываться меньше, если проектирование ведется на получение в качестве основной кристаллической фазы в стеклокристаллическом материале минерала, способного к широким изоморфным замещениям (пироксен, меллит и др.). В этом случае возможно получение мономинеральных продуктов, свойства которых можно предвидеть заранее, поскольку они в основном определяются свойствами минерала. При мономинеральном фазовом составе ликвидируются напряжения, возникающие на границах зерен разных минералов, и устраняется неизбежное вследствие этого ослабление структуры.

При проектировании составов для синтеза стеклокристаллических материалов на основе шлаков черной, цветной металлургии, фосфорного производства и золы тепловых электростанций можно воспользоваться хорошо изученной диаграммой состояния CaO—MgO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> с нанесенными на нее изолиниями КСА (см. рис. 14). Учитывая возможность широких изоморфных замещений в минералах ионов магния на ионы железа, окислы железа с известным приближением можно суммировать с окислом магния и принимать эту сумму за MgO [404, 405].

Наиболее благоприятными составами для получения, например, прочных, химически устойчивых в агрессивных средах и стойких к абразивному износу материалов являются в рассматриваемой системе составы, имеющие КСА от 2,45 до 3,0, температуру кристаллизации ниже 1300—1350°C и находящиеся в поле кристаллизации пироксенов [402—405].

Аналогичный подход может быть использован при синтезе стеклокристаллических материалов, по составу относящихся к другим системам с известными диаграммами состояния.

#### ОЦЕНКА С ПОМОЩЬЮ КСА СВОЙСТВ ОКИСНЫХ РАСПЛАВОВ, СВЯЗАННЫХ С ИХ ВЯЗКОСТЬЮ

Описанная взаимосвязь между составом, структурой и вязкостью расплавов может использоваться также и для оценки других физических свойств окисных расплавов, тесно связанных с вязкостью, если между ними и вязкостью установлены корреляции.

Как известно, в твердых телах коэффициент диффузии  $D$  зависит от температуры. Эта зависимость выражается экспоненциальным уравнением

$$D = A \cdot e^{-\frac{E_D}{RT}},$$

где  $A$  — эмпирически определяемый коэффициент;  $E_D$  — энергия активации процесса диффузии.

Для жидкостей энергия активации  $E_D$  значительно меньше, чем для твердых тел. В связи с этим температурная зависимость  $D$  для жидкостей существенно слабее, чем для твердых тел. Кроме того, если для диффузии в твердых телах значения  $D$  в сильной степени зависят от природы диффундирующего вещества, коэффициенты диффузии в жидкости для разных веществ (но в одной и той же среде и при одной и той же температуре) различаются сравнительно мало [373].

Для приблизительной оценки величины  $D$  (для компонентов жидких растворов) пользуются иногда формулой Стокса — Эйнштейна для перемещающихся частиц, форма которых близка к сферической:

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi\eta r},$$

где  $R$  — газовая постоянная;

$N$  — число Авогадро;

$\eta$  — динамическая вязкость жидкости;  $r$  — радиус перемещающейся частицы.

При постоянной температуре

$$D = C/\eta r,$$

где  $C$  — постоянная.

Поскольку в широком интервале составов и температур вязкость гомогенных силикатных и алюмосиликатных расплавов может рассчитываться с помощью уравнений (стр. 87), то коэффициент диффузии в неподвижных расплавах различного состава для частиц различных размеров и различных температур может быть рассчитан по уравнению

$$D = f(\text{КСА}, T, r),$$

полученному из уравнения Стокса — Эйнштейна путем подстановки в него значения функции вязкости от состава и температуры.

В кипящих или перемешиваемых окисных расплавах конвективный массоперенос происходит с большей скоростью, чем при чистой диффузии в неподвижном расплаве. В этих условиях скорость массопереноса отдельных компонентов расплава одинакова, она не зависит от индивидуальных их свойств (размера ионов, сил связи их с окружающими частицами и т. д.), так как за счет тех или иных внешних сил (тепловой конвекции, энергии выделяющихся газов и т. д.) одновременно перемещаются макроскопические объемы расплава.

Поддающаяся расчету на основе химического состава вязкость окисного расплава влияет на величину критериев массопереноса: Рейнольдса, Прандтля и Нуссельта [373].

Скорость стеклообразования  $\alpha$  или продолжительность плавления шихты, согласно Престону [406], можно выразить уравнением

$$\alpha = K \frac{\eta}{T - T_{\text{ликв}}},$$

где  $K$  — фактор, зависящий от размеров частиц, подвергаю-

щихся плаванию;  $\eta$  — вязкость расплава;  $T$  — температура, при которой осуществляется плавление;  $T_{\text{ликв}}$  — температура ликвидуса для данного состава шихты.

Им найдено полное соответствие между скоростью образования стекольного расплава системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  и его вязкостью.

Тесно связана с вязкостью и кристаллизационная способность переохлажденных расплавов, что впервые было отмечено Тамманом [407, 408], производившим исследования главным образом с органическими веществами.

Кристаллизационная способность расплава характеризуется двумя основными параметрами: а) скоростью самопроизвольного образования центров кристаллизации, выраженной числом зародышей кристаллов, возникших за единицу времени в единице объема; б) линейной скоростью роста кристалла — скоростью продвижения границы кристалл — расплав в глубь расплава.

Тамман установил, что как число видимых центров кристаллизации, так и линейная скорость роста кристаллов с повышением степени переохлаждения расплава проходят через максимум.

С процессом кристаллизации тесно связано понятие температуры ликвидуса как предельной температуры, выше которой в расплаве уже не могут существовать какие-либо кристаллы, находящиеся с расплавом в термодинамическом равновесии.

Математическому описанию гомогенной и гетерогенной кристаллизации жидкости, в том числе и силикатных стекольных расплавов, в частности, зависимости скорости роста кристаллов от вязкости расплава, степени его переохлаждения и других факторов, было посвящено большое число исследований [248, 371, 378—380, 382, 409, 410].

Как для стекольной технологии, где кристаллизация расплава является нежелательным явлением, так и для технологии производства стеклокристаллических материалов — каменного или шлакового литья, когда необходимо получение расплава с достаточной кристаллизационной способностью и скоростью кристаллизации, важно знать основные параметры, характеризующие кристаллизационную способность силикатных, алюмосиликатных и других окисных расплавов, а именно, температуру ликвидуса  $T_{\text{л}}$ , максимальную линейную

скорость кристаллизации  $V_{\text{max}}$  и соответствующую ей температуру  $T_{V_{\text{max}}}$ .

Рядом исследователей [72, 382, 389, 396] показано, что силикатные и алюмосиликатные расплавы подчиняются кинетической теории роста кристаллов, разработанной Тернбалом и Коэном [396, 397, 411, 412], которая в скрытом виде отрицает стадию образования зародыша [397]. Согласно этой теории, скорость роста кристаллов  $V$  выражается уравнением

$$V = \frac{C}{\eta} \left[ 1 - \exp \left( - \frac{\Delta H_{\text{кр}} \Delta T}{RT T_{\text{л}}} \right) \right],$$

где  $C$  — эмпирическая константа, меняющаяся в широких пределах и зависящая от природы кристаллизующегося из расплава вещества;  $\eta$  — вязкость расплава;  $H_{\text{кр}}$  — теплота кристаллизации (плавления) кристаллизующегося вещества;  $\Delta T$  — степень переохлаждения расплава по отношению к температуре ликвидуса  $T_{\text{л}}$ ;  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — рассматриваемая температура.

Это уравнение удовлетворительно описывает экспериментальные результаты по кристаллизации расплава  $\text{Na}_2\text{SiO}_5$  [413].

Кумм и Шольце [389, 396] показали применимость уравнения Тернбала и Коэна к расплавам системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , имеющим температуру кристаллизации менее  $1600^\circ\text{C}$ , рассчитывая максимальную скорость их кристаллизации по полученной путем преобразования уравнения Тернбала и Коэна формуле

$$\lg V_{\text{max}} = \lg C - 0,43 - \lg \eta_{T_{\text{л}}} - \lg \left( 1 + \frac{E_{\eta}}{\Delta H_{\text{кр}}} \right),$$

где  $\eta_{T_{\text{л}}}$  — вязкость расплава при температуре ликвидуса;  $E_{\eta}$  — энергия активации вязкого течения расплава.

Этими авторами на основе экспериментально найденной ими линейной корреляции между логарифмами  $V_{\text{max}}$  и  $\eta_{T_{\text{л}}}$  расплавов системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  предложено упрощенное уравнение

$$V_{\max} = \frac{2,5 \cdot 10^5}{\eta_{T_{\text{л}}}^{1,6}} \text{ мкм/мин (при } \eta_{T_{\text{л}}}, \text{ П)}$$

или, в логарифмической форме,

$$\lg V_{\max} = -1,6 \lg \eta_{T_{\text{л}}} + 5,4.$$

Шольце и Куммом на основе того же уравнения Тернбала и Коэна было выведено соотношение для расчета степени переохлаждения расплава  $\Delta T = T_{\text{л}} - T_{V_{\max}}$

$$\Delta T = T_{\text{л}} \left[ 1 - \frac{1}{1 + \frac{RT_{\text{л}}}{\Delta H_{\text{кр}}} \ln \left( 1 + \frac{\Delta H_{\text{кр}}}{E_{\eta}} \right)} \right],$$

которое при допущении, что

$$\ln \left( 1 + \frac{\Delta H_{\text{кр}}}{E_{\eta}} \right) \approx \frac{\Delta H_{\text{кр}}}{E_{\eta}},$$

превращается в приближенное уравнение

$$\Delta T \approx \frac{T_{\text{л}}}{\frac{E_{\eta}}{RT_{\text{л}}} + 1}.$$

Из него следует, что

$$\frac{E_{\eta} \Delta T}{RT_{V_{\max}} T_{\text{л}}} \approx 1.$$

Левую часть этого уравнения можно получить при логарифмировании экспоненциального уравнения температурной зависимости вязкости расплава Я. И. Френкеля и взятии разности для вязкости при температурах  $T_{V_{\max}}$  и  $T_{\text{л}}$ . Отсюда авторами получено приближенное соотношение

$$\Delta \ln \eta = \ln \eta_{T_{V_{\max}}} - \ln \eta_{T_{\text{л}}} \approx 1,$$

позволяющее по величине  $\eta_{T_{\text{л}}}$  оценивать величину  $\eta_{T_{V_{\max}}}$ .

Предложенный Шольце и Куммом метод расчета кристаллизационной способности расплавов системы  $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  ( $V_{\max}$  и  $T_{V_{\max}}$ ), основанный на кинетической теории роста кристаллов Тернбала и Коэна, хотя и дает удовлетворительные результаты — совпадение в пределах одного порядка рассчитанных и измеренных значений  $V_{\max}$ , — требует в случае приближенного расчета кроме состава и температуры ликвидуса  $T_{\text{л}}$  знания вязкости расплава при температуре ликвидуса  $\eta_{T_{\text{л}}}$ , в случае более точного расчета дополнительно эмпирического коэффициента  $C$ , а также  $E_{\eta}$  и  $\Delta H_{\text{кр}}$ . Для расчета температуры  $T_{V_{\max}}$ , соответствующей максимальной скорости кристаллизации, в случае приближенного расчета необходимо знать кроме состава и  $T_{\text{л}}$  энергию активации вязкого течения расплава  $E_{\eta}$ , а для более точного расчета этой величины и  $\Delta H_{\text{кр}}$ .

При использовании зависимости вязкости от КСА и уравнений Шольце и Кумма

$$V_{\max} = \frac{2,5 \cdot 10^5}{\eta_{T_{\text{л}}}^{1,6}}$$

и

$$\ln \eta_{T_{V_{\max}}} - \ln \eta_{T_{\text{л}}} \approx 1,$$

как показано нами совместно с Т. А. Дышловой [414], на основе знания только состава и температуры ликвидуса можно с достаточной для практических целей точностью определить два основных параметра —  $V_{\max}$  и  $T_{V_{\max}}$ , характеризующих кристаллизационную способность расплавов системы  $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  независимо от положения их составов на диаграмме состояния.

Метод заключается в следующем. На диаграмме  $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  с изолиниями КСА для требуемого состава определяется КСА расплава и  $T_{\text{л}}$ . Затем на графике зависимости  $\ln \eta = f(\text{КСА})$  при различных температурах (рис. 28) для данного значения КСА и  $T_{\text{л}}$  наносится точка А между соответствующими изотермами  $\ln \eta = f(\text{КСА})$  и от нее вверх по вертикали на расстоянии  $\Delta \ln \eta = 1$  — точка В.

Найденная методом интерполяции температура для этой точки соответствует  $T_{V_{\max}}$ , а ордината точки А позволяет

найти  $\eta_{T_L}$ , которая, будучи подставлена в уравнение Шольце и Кумма, дает возможность рассчитать  $V_{\max}$ .

Сопоставление основных параметров, характеризующих кристаллизационную способность силикатных, алюмосиликатных и алюминатных расплавов системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  в области составов с температурой кристаллизации менее  $1600^\circ\text{C}$ , экспериментально определенных Шольце и Куммом и оцененных описанным методом в диапазонах: а) КСА —  $2,06 \div 3,8\%$ , б) содержаний  $\text{CaO}$  —  $5 \div 60\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  —  $0 \div 60\%$ ,

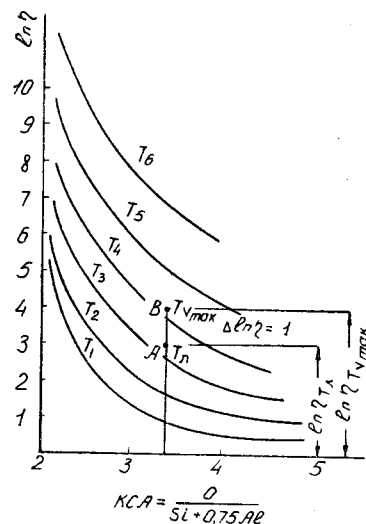


Рис. 28. Схема определения по известному составу (КСА) и температуре ликвидуса ( $T_L$ ) вязкости расплава при температуре ликвидуса ( $\eta_{T_L}$ ) для расчета максимальной скорости его кристаллизации ( $V_{\max}$ ) и соответствующей ей температуры ( $T_{V_{\max}}$ )

$\text{SiO}_2$  —  $0 \div 80\%$ , в)  $T_L$  —  $1170 \div 1600^\circ\text{C}$ , д)  $\Delta T = T_L - T_{V_{\max}}$  —  $65 \div 250^\circ\text{C}$ , показывает, что для расплавов с некаркасными анионами ( $\text{КСА} > 2,4$ ) отклонение рассчитанных значений максимальной скорости кристаллизации расплавов  $V_{\max}$  от экспериментально определенных составляет: менее чем в 2 раза — в 36,8% случаев; в  $2 \div 5$  раз — 38,1%, в  $5 \div 10$  раз — 17,3% и более чем в 10 раз — в 7,8%.

Для оцененных по составу температур, соответствующих  $V_{\max}$  расплава, отклонения от экспериментально найденных величин составляют: менее чем на  $25^\circ\text{C}$  — в 39,0% случаев;  $25 \div 50^\circ\text{C}$  — 27,0%;  $50 \div 75^\circ\text{C}$  — 20,3%;  $75 \div 100^\circ\text{C}$  — 10,2% и более  $100^\circ\text{C}$  — в 3,5%.

Для расплавов с каркасными анионами ( $\text{КСА} < 2,4$ ) и для промышленных шлаковых расплавов, содержащих 7 компонентов, точность оценки  $V_{\max}$  и  $T_{V_{\max}}$  ниже [414].

Использование КСА может быть перспективным и при оценке ряда других свойств окисных расплавов. Как показали исследования [415—418], для узкого предела составов фосфатнокремнистых расплавов, близких к промышленным фосфорным шлакам, возможен расчет электропроводности  $\kappa$  по вязкости  $\eta$  с точностью  $\pm 14 \div 17\%$  при использовании известного соотношения

$$\eta \kappa^n = \text{const},$$

где  $n$  — отношение энергий активации вязкого течения и электропроводности расплава.

Для этой же области составов промышленных фосфорных шлаков установлена линейная корреляция между КСА и важным их технологическим свойством — температурой выпуска из электропечи [418].

При оценке различных свойств расплавов, зависящих от вязкости, с использованием КСА, позволяющего по составу рассчитывать их вязкость в широком интервале составов и температур, следует иметь в виду, что с его помощью можно с удовлетворительной точностью рассчитывать и оценивать вязкость гомогенных расплавов, т. е. расплавов, подчиняющихся законам ньютоновских жидкостей. Вблизи ликвидуса, как уже отмечалось, возрастают отклонения экспериментальных значений вязкости расплавов от расчетных, и тем в большей мере, чем ниже температура. При содержании в расплавах более 20% кристаллической фазы они перестают подчиняться законам ньютоновских жидкостей.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании литературных данных по структуре силикатов в кристаллическом, расплавленном и стеклообразном состояниях можно прийти к заключению, что силикаты состоят из катионов-модификаторов и кремнекислородных анионов, структурной единицей которых является кремнекислородный тетраэдр. Степень сложности структуры анионов зависит от количественного соотношения ионов кислорода и кремния в силикате. Алюминий может изоморфно замещать кремний в структуре анионов, образуя кремнеалюмокислородные анионы, но может и не входить в структуру аниона, а играть роль модификатора.

В кристаллических силикатах пространственное расположение ионов строго закономерно, в них существует ближний и дальний порядок. При плавлении кристаллическая решетка силикатов разрушается, и в результате позиционного и ориентационного разупорядочения нарушается дальний порядок в расположении ионов.

Анионная структура расплавов вблизи температуры кристаллизации близка к таковой у кристаллических силикатов, но в ней бесконечные анионы в виде цепей, лент и плоскостей исчезают, — по-видимому, разрушаются вследствие теплового движения и заменяются дискретными анионами конечных размеров, состоящими из полимеризованных в различной степени колец. Каждому составу расплавленного силиката при данной температуре свойственно определенное равновесное соотношение анионов со структурой, соответствующей ближайшим стехиометрическим составам. С изме-

нением температуры равновесное соотношение анионов и их структура, по-видимому, изменяются, упрощаясь с повышением температуры. Наименее упорядоченная в смысле ориентировки тетраэдров и анионов по отношению друг к другу и наиболее простая структура у силикатных расплавов вблизи критической температуры, а наиболее упорядоченная, напоминающая кристаллическую, — вблизи температуры кристаллизации.

Наличие сложных комплексных кремнекислородных анионов в силикатных расплавах обуславливает большую их вязкость и является одной из причин склонности к переохлаждению и к переходу из жидкого состояния в твердое без кристаллизации, т. е. в стекло. В стекле замораживается структура жидкости, и в зависимости от температуры исходного расплава и скорости его охлаждения стекло может иметь структуру разной степени упорядоченности.

Несомненный интерес представляет разработка теории идеального силикатного расплава и стекла, обладающего однородной структурой и не имеющего дефектов, в котором проблема структуры решается на атомном уровне. Структуру расплавов вблизи ликвидуса и получаемых из них реальных стекол, по-видимому, следует рассматривать как структуру идеального расплава (стекла), в которой в предкристаллизационный период начинает формироваться дальний порядок, свойственный кристаллическому состоянию.

Различие структур упорядоченных и неупорядоченных расплавов и полученных из них стекол должно обнаруживаться путем изучения их структурно-чувствительных свойств в широком интервале температур и составов.

Некоторые сведения о структуре гомогенных силикатных и алюмосиликатных расплавов выше температуры ликвидуса и ее изменении в зависимости от состава и температуры могут быть получены путем исследования структурно-чувствительного важного физико-химического и технологического свойства — вязкости.

Обработка результатов наиболее тщательно выполненных измерений вязкости силикатных и алюмосиликатных расплавов системы  $\text{CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  при содержании  $\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 30$  вес. % в интервале температур 1250—2000°C позволила:

— подтвердить представление о том, что вязкость сили-

катных и алюмосиликатных расплавов обуславливается главным образом их анионной структурой;

— показать, что вязкость может с достаточно высокой степенью точности ( $\pm 10 \div 15\%$ ) характеризоваться коэффициентом структуры анионов (КСА), представляющим собой отношение числа ионов кислорода к числу ионов сеткообразователей, к которым в системе  $\text{CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$

относятся все ионы кремния и лишь  $\frac{3}{4}$  ионов алюминия (для этой системы  $\text{КСА} = \frac{\text{O}}{\text{Si} + 0,75\text{Al}}$ );

— установить, что вязкость расплавов при постоянной температуре является непрерывной функцией КСА, и расплавы, имеющие одинаковые КСА, изовязкоусты, т. е. имеют одинаковую вязкость при одинаковой температуре;

— найти подтверждение неравноценности кремнекислородных и алюмокислородных тетраэдров в структуре анионов, что особенно сказывается на вязкости алюмосиликатных расплавов, в которых анионная структура образуется путем трехмерного связывания кремнекислородных и алюмокислородных тетраэдров и число ионов алюминия преобладает над числом ионов кремния;

— разработать методы оценки вязкости гомогенных расплавов на основе химического состава путем расчета КСА и определения вязкости при различных температурах по кривым  $\eta = f(\text{КСА})$  или по диаграммам состояния с нанесенными на них изолиниями КСА. Эти методы позволяют в широком интервале составов и температур определять вязкость расплавов по химическому составу и подбирать составы с необходимой вязкостью при заданной температуре, что может существенно облегчить подбор оптимальных составов шлаков при выплавке металлов и оптимальных режимов варки стекольных расплавов;

— найти зависимость от КСА энергии активации вязкого течения силикатных и алюмосиликатных расплавов и предэкспоненциального множителя уравнения Я. И. Френкеля температурной зависимости вязкости жидкости и предложить уравнения для расчета с точностью  $\pm 17\%$  вязкости гомогенных расплавов  $\text{CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  на основе химического состава для интервала температур  $1250\text{—}2000^\circ\text{C}$  и интервала составов от близких к кремнезему до ортосиликатных при содержании в них  $\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 30$  вес. %.

Проведенное экспериментальное изучение вязкости расплавов, относящихся к системам  $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ , при частичной или полной замене  $\text{CaO}$  на  $\text{MgO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$  с сохранением КСА постоянным,  $\text{Na}_2\text{O—CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  и  $\text{FeO (Fe}_2\text{O}_3\text{)—CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ , позволило установить следующее:

— в гомогенных расплавах указанных систем имеет место та же взаимосвязь между химическим составом и вязкостью, что и в системе  $\text{CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ ;

— в изученных пределах составов ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  в системе  $\text{Me}_x\text{O}_y\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  играют роль модификаторов, т. е. не входят в состав анионов и при температурах выше  $1300\text{—}1350^\circ\text{C}$  и постоянном КСА природа их не оказывает существенного влияния на вязкость расплавов. В предкристаллизационной области (при более низких температурах) природа катионов-модификаторов начинает оказывать существенное влияние на вязкость алюмосиликатных расплавов, что может быть объяснено упорядочением структуры расплавов;

— значительные отклонения измеренной вязкости от расчетной в сторону уменьшения имеют место для относительно легкоплавких расплавов, содержащих окислы свинца и натрия;

— при постоянном КСА увеличение содержания  $\text{Na}_2\text{O}$  в щелочных расплавах  $\text{Na}_2\text{O—CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  приводит к некоторому снижению их вязкости по сравнению с бесщелочными и в тем большей степени, чем ниже температура, что может быть объяснено влиянием «мостикового» эффекта и запаздыванием при охлаждении упорядочения структуры в легкоплавких щелочных расплавах по сравнению с более тугоплавкими бесщелочными;

— вязкость гомогенных железистых расплавов системы  $\text{FeO (Fe}_2\text{O}_3\text{)—CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  может оцениваться на основе КСА с точностью  $\pm 20\%$ .

Окислы-модификаторы при введении их в гомогенные силикатные или алюмосиликатные расплавы влияют на их вязкость так же, как на КСА вводимый с ними кислород.

С помощью КСА с удовлетворительной для практических целей точностью может оцениваться или рассчитываться по составу вязкость технических промышленных расплавов — шлаков черной, цветной металлургии, зольных и стекольных расплавов, содержащих до 10 компонентов.

Во фторсодержащих окисных расплавах ионы фтора играют такую же деполимеризующую анионную структуру роль, как ионы кислорода. Для таких расплавов  $\text{KSA} = \frac{\text{O}+\text{F}}{\text{Si}+0,75\text{Al}}$ .

Предлагаемый расчет вязкости гомогенных силикатных и алюмосиликатных расплавов в широком интервале составов и температур на основе химического состава расширяет возможности оценки также на основе состава ряда других важных свойств окисных расплавов, коррелирующих с вязкостью, — диффузии, кристаллизационной способности, электропроводности и др.

# ЛИТЕРАТУРА

1. Эйтель В. Физическая химия силикатов. М., 1962.
2. Брэгг У., Кларингбулл Г. Кристаллическая структура минералов. М., 1967.
3. Бокый Г. Б. Кристаллохимия. М., 1960.
4. Павлушкин Н. М. Основы производства ситаллов. Ч. 1. М., 1967.
5. Справочник химика. Т. 1. Изд. 2. М.—Л., 1962.
6. Pauling L. — «J. Am. Chem. Soc.», 1929, v. 51, p. 3357.
7. Mulliken R. S. — «J. Chem. Phys.», 1934, v. 2, p. 782.
8. Hannay N. B., Smith C. P. — «J. Am. Chem. Soc.», 1946, v. 68, p. 171.
9. Коулсон Ч. Валентность. М., 1965.
10. Sun K. H. — «J. Am. Ceram. Soc.», 1947, v. 30, p. 277.
11. Sun K. H., Huggins M. L. — «J. Phys. Colloid. Chem.», 1947, v. 51, p. 438.
12. Григорьев Д. П. Основы конституции минералов. М., 1966.
13. Лазарев А. Н. Колебательные спектры и строение силикатов. Л., 1968.
14. Аппен А. А. — «Журн. прикл. хим.», 1953, т. 26, с. 9.
15. Дуброво С. К. — «Изв. АН СССР. ОХН», 1954, № 2, с. 244.
16. Vernadski V. I. — «Bull. Soc. des Natur de Moscow». М., 1891 (цит. по [3]).
17. Белов Н. В. Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. М., 1961.
18. Толстогузов В. Б. Неорганические полимеры. М., 1967.
19. Жмойдин Г. И. — В кн.: Свойства и структура шлаковых расплавов. М., 1970.
20. Dougill M. W. — «Nature», 1957, v. 180, p. 292.
21. Колесова В. А. — В кн.: Тезисы 4-го совещания по кристаллохимии. Кишинев, 1961.
22. Колесова В. А. — «Оптика и спектроскопия», 1961, т. 10, с. 414.
23. Колесова В. А. — «Изв. АН СССР. ОХН», 1962, т. 11, с. 2088.
24. Летников Ф. А. Изобарные потенциалы образования минералов (химическое сродство) и применение их в геохимии. М., 1965.
25. Бережной А. С. Многокомпонентные системы окислов. Киев, 1970.

26. Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник. М., 1965.
27. Данилов В. И. — В кн.: Строение и физические свойства веществ в жидком состоянии. Киев, 1954, с. 11.
28. Уббеллоде А. Р. Плавление и кристаллическая структура. М., 1969.
29. Бернал Дж. Д. — «Успехи химии», 1961, т. 30, с. 1312.
30. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. М., 1945.
31. Eiring H. — «J. Chem. Phys.», 1936, v. 4, p. 283; 1939, v. 7, p. 381.
32. Lennard-Jones J. E., Devonshire A. F. — «Proc. Roy. Soc.», 1937, v. A163, p. 53; 1938, p. 1.
33. Фишер И. З. — «Успехи физ. наук», 1962, т. 74, с. 499.
34. Филиппович В. Н. — В кн.: Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах. М.—Л., 1965, с. 57.
35. Stewart G. W., Marrey R. M. — «Phys. Rev.», 1927, v. 30, p. 282.
36. Чистяков И. Г. — «Кристаллография», 1960, т. 5, с. 962.
37. Хохлов С. Ф. — «Изв. АН СССР. ОТН. Metallургия и топливо», 1960, т. 6, с. 80.
38. Есин О. А., Гельд П. В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч. II. М., 1966.
39. Laughlin E. Mc., Ubbelohde A. R. — «Trans. Faraday Soc.», 1953, v. 53, p. 623; 1954 v. 54, p. 1804, 1811.
40. Ubbelohde A. R. — «J. Phys. Physicochim. Biol.», 1964, t. 61, p. 58.
41. Халилов Х. М. — «Изв. АН Азерб. ССР. Сер. физ.-мат. и техн. наук», 1962, № 1, с. 69.
42. Endell K., Hellbrugge H. — «Natur.», 1942, Bd. 30, S. 421 (цит. по [43]).
43. Новые проблемы современной электрохимии. — Сб. работ под ред. Дж. Бокриса. М., 1962, с. 257.
44. Bockris J. O'M., Kitchener J. A., Mackenzie J. D. — «Trans. Faraday Soc.», 1955, v. 51, p. 1734.
45. Bockris J. O'M., Tomlinson J. W., White J. L. — «Trans. Faraday Soc.», 1959, v. 52, p. 299.
46. Bockris J. O'M., Lowe D. C. — «Proc. Roy. Soc.», 1954, v. 226A, p. 423.
47. Tomlinson J. W., Heunes M. S. R., Bockris J. O'M. — «Trans. Faraday Soc.», 1958, v. 54, p. 1822.
48. Bockris J. O'M., Kitchener J. A., Ignatowics S., Tomlinson J. W. — «Trans. Faraday Soc.», 1952, v. 48, p. 75.
49. Mackenzie J. D. — «Trans. Faraday Soc.», 1957, v. 53, p. 419, 1488.
50. Байдюв В. В. Исследование строения и свойств шлаковых расплавов ультразвуковым методом. — Автореф. на соиск. учен. степени канд. техн. наук. М., 1967.
51. Richardson F. D. The Vitreous State. Glass. Delegacy of Sheffield University, 1955, p. 48.
52. Kosakevitch P. P. — «Rev. de Metall.», 1960, t. 57, N 2, p. 149.
53. Явойский В. И. Теория производства стали. М., 1967.
54. Henderson J. — «Trans. Metall. Soc., AIME», 1963, v. 227, N 2, p. 534.
55. Шелудяков Л. Н., Косьянов Э. А. — В кн.: Электроды и электролиты. Алма-Ата, 1967, с. 110.
56. Есин О. А., Гаврилов Л. К., Лепинских Б. М. — «Докл. АН СССР», 1953, т. 88, № 4, с. 713.

57. Есин О. А. — В кн.: Физико-химические исследования металлургических процессов. Свердловск, 1973, с. 5.
58. Машовец В. П. Электрометаллургия алюминия. М., 1938.
59. Хомяков В. Г., Машовец В. П., Кузьмин Л. А. Технология электрохимических производств. М., 1949.
60. Беляев А. И. Физико-химические процессы при электролизе алюминия. М., 1947.
61. Рехпель С. И. — «Докл. АН СССР», 1951, т. 76, с. 411.
62. Анпен А. А., Гань-Фу-Си. — В кн.: Стеклообразное состояние. Труды III Всесоюзного совещания. М.—Л., 1960, с. 493.
63. Есин О. А., Лепинских Б. М. — «Докл. АН СССР», 1953, т. 91, № 5, с. 1187.
64. Чучмарев С. К., Есин О. А., Пастухов Э. А. — «Докл. АН СССР», 1950, т. 63, с. 1094.
65. Белюстин А. А., Писаревский А. И. — «Журн. физ. хим.», 1963, № 12, с. 2913.
66. Чучмарев С. К., Есин О. А., Пастухов Э. А. — В кн.: Экспериментальная техника и методы высокотемпературных измерений. М., 1966, с. 205.
67. Тамман Г. Строение стекла. М.—Л., 1933.
68. Безбородов М. А. Очерки по истории химии и технологии силикатов в России. Минск, 1950.
69. Барзаковский В. П., Добротин Р. Б. — Труды Д. И. Менделеева в области химии силикатов и стеклообразного состояния. М., 1960.
70. Демкина Л. И. Исследование зависимости свойств стекол от их состава. М., 1958.
71. Безбородов М. А. Синтез и строение силикатных стекол. Минск, 1968.
72. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы. М., 1970.
73. Анпен А. А. Химия стекла. Л., 1970.
74. Бобкова Н. М. Физическая химия силикатов. Минск, 1977.
75. Анпен А. А. — «Хим. наука и хим. пром.», 1958, т. 3, № 1, с. 57.
76. Кобеко П. П. Аморфное вещество. М., 1952.
77. Duvez P., Willens R. H., Crewdson R. C. — «J. Appl. Phys.», 1965, v. 36, p. 2267.
78. Бобович Я. С., Тулуб Т. Т. — «Успехи физ. наук», 1958, т. 66, с. 3.
79. Stanworth J. E. — «J. Soc. Glass Techn.», 1946, v. 30, 54T.
80. Stevels J. M. — «J. Soc. Glass Techn.», 1946, v. 30, 64T.
81. Cole H. — «J. Soc. Glass Techn.», 1947, v. 31, 114T.
82. Smekal A. — «J. Soc. Glass Techn.», 1951, v. 35, 411T.
83. Winter A. — «Verres Refract.», 1955, t. 9, p. 147.
84. Pincus A. G. — «Ceram. Age.», 1948, v. 39, p. 38.
85. Dietzel A. Z. — «Electrochem.», 1941, Bd. 29, S. 537.
86. Dietzel A. Z. — «Natur.», 1942, Bd. 48, S. 9.
87. Мюллер Р. Л. — «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1940, т. 4, с. 607.
88. Мюллер Р. Л. — «Журн. прикл. хим.», 1940, т. 13, с. 473.
89. Rawson H. Proceedings IV International Congress on Glass Impri-merie chaix. Paris, 1956, p. 62.
90. Китаigorodский И. И., Иденбал В. Л. — «Докл. АН СССР», 1957, т. 114, с. 297.
91. Кондратьев Ю. Н. — В кн.: Стеклообразное состояние. Труды IV совещания. М.—Л., 1965, с. 272.
92. Стожаров А. И. — «Труды ГОИ», 1928, т. 4, с. 18.

93. Флоринская В. А. — «Журн. техн. физ.», 1943, т. 13, с. 10.
94. Флоринская В. А. — «Докл. АН СССР», 1945, т. 46, с. 86.
95. Флоринская В. А. — «Труды ГОИ», 1950, т. 19, с. 1.
96. Инфракрасные спектры щелочных силикатов. Под ред. А. Г. Власова и В. А. Флоринской. Л., 1970.
97. Бергер Э. — В кн.: Строение стекла. М.—Л., 1933, с. 117.
98. Бобкова Н. М. — В кн.: Стеклообразное состояние. Труды IV совещания. М.—Л., 1965, с. 392.
99. Zachariasen W. H. — «J. Am. Chem. Soc.», 1932, v. 54, p. 3841.
100. Лебедев А. А. — «Труды ГОИ», 1921, т. 2, с. 76.
101. Стеклообразное состояние. Труды III совещания. М.—Л., 1960.
102. Труды совещания по строению стекла. М.—Л., 1955.
103. Белов Н. В. — «Стекло и керамика», 1954, т. 11, № 2, с. 2.
104. Mackenzie J. D. Modern aspects of the vitreous state. V. 1. Washington, 1960.
105. Callow R. E. — «J. Soc. Glass. Techn.», 1952, v. 36, p. 137.
106. Ермоленко Н. Н. — В кн.: Стеклообразное состояние. Труды V Всеобщего совещания. Л., 1969, с. 124.
107. Ефимов А. М., Бреховских С. М. — Там же, с. 387.
108. Безбородов М. А. Вязкость силикатных стекол. Минск., 1975.
109. Трубин К. Г., Ойкс Г. Н. Металлургия стали. Мартеновский процесс. М., Metallurgizdat, 1957.
110. Лейкин В. К., Сахарук П. А. Электрометаллургия стали и ферросплавов. М., 1960.
111. Соломин Н. В. — «Журн. физ. хим.», 1940, т. 14, с. 235.
112. Brückner R. — «Glastechn. Ber.», 1964, Bd. 37, N 9, S. 413.
113. Технология стекла. Под ред. И. И. Китайгородского. М., 1961.
114. Безбородов М. А. — «Докл. АН СССР», 1945, т. 50, № 2, с. 363.
115. Безбородов М. А. — «Докл. АН СССР», 1948, т. 59, № 6, с. 1141.
116. Beyersdorfer P. Glashüttenkunde. Leipzig, 1964.
117. Ванюков А. В., Зайцев В. Я. Шлаки и штейны цветной металлургии. М., 1969.
118. Катков О. М., Нагель А. А. — В кн.: Сб. научных трудов Иргиредмета. М., 1959, т. 8, с. 222; 1961, т. 10, с. 224.
119. Лоскутов Ф. М. Снижение потерь цветных металлов с отвальными шлаками. М., 1943.
120. Чертов А. Г. Международная система единиц. М., 1967.
121. Менделеев Д. И. Основы химии. Т. 1. М.—Л., 1947.
122. Курнаков Н. С., Кротков Д., Оксман М. — «Журн. Рус. физ.-хим. об-ва», 1915, т. 47, с. 558 (цит. по [108]).
123. Мелвин-Хьюз Э. А. Физическая химия. Т. 2. М., 1962.
124. Maxwell J. C. The scientific papers. Edited by W. D. Niven, v. 2, Cambridge, 1890, p. 30; 620; — «Phylos. Magaz.», 1868, v. 35, p. 129 (цит. по [108]).
125. Batschinski A. J. — «Z. Phys. chem.», 1913, Bd. 84, N 6, S. 643; «Phys. Z.», 1912, N 24, S. 1157 (цит. по [108]).
126. Predwojditel'ev A. — «Z. Phys.», 1928, Bd. 49, S. 279.
127. Широков М. Ф. — «Журн. физ. хим.», 1932, т. 3, с. 175.
128. Гольдгаммер А. Д. — «Докл. АН СССР», 1934, т. 3, с. 484.
129. Гугель Б. М. — «Журн. эксп.-техн. физ.», 1938, т. 6, с. 1409 (цит. по [108]).

130. Frenkel J. — «Z. Phys.», 1926, Bd. 35, S. 664.
131. Френкель Я. И. — В кн.: Вязкость жидкостей и коллоидных растворов. Вып. 1. Л., 1941, с. 11.
132. Френкель Я. И. — В кн.: Вязкость жидкостей и коллоидных растворов. Вып. 2. М.—Л., 1944, с. 24.
133. Andrade E. N. da Costa. — «Nature», 1931, v. 128, N 3237, p. 835.
134. Andrade E. N. da Costa. — «Phylos. Magaz.», 1934, v. 17, p. 497, 698.
135. Guzman de J. — «Anales Soc. espan. fis. quim.», Pt. 1, t. 11, 1913, p. 353 (цит. по [108]).
136. Preston E., Seddon E. — «J. Soc. Glass. Techn.», 1937, v. 21, p. 123.
137. Леонтьева А. А. — «Успехи физ. наук», 1940, т. 23, с. 131.
138. Воларович М. П. — В кн.: Вязкость жидкостей и коллоидных растворов. Вып. 2. М.—Л., 1944, с. 18.
139. Stanworth J. E. Physical properties of Glass. Oxford, 1950.
140. Бак Б. В. — «Успехи физ. наук», 1935, т. 15, № 8, с. 1002.
141. Eyring H. — «J. Chem. Phys.», 1936, v. 4, p. 283.
142. Ewell R., Eyring H. — «J. Chem. Phys.», 1937, v. 5, p. 726.
143. Bernal J. D. — «Trans. Faraday Soc.», 1937, v. 33, p. 27.
144. Ewell R. — «J. Appl. Phys.», 1938, v. 9, p. 252.
145. Ребиндер П. А. — В кн.: Краткая химическая энциклопедия. Т. 1. М., 1961, с. 716.
146. Курчаев Е. Ф. — «Инж.-физ. журн.», 1958, т. 15, № 1, с. 79.
147. Douglas R. W. Rheology of inorganic glasses. — «Proc. Fourth. intern. Congr. Rheology», 1963, N 1, p. 3.
148. Endell K., Hellbrügge J. — «Glastechn. Ber.», 1942, Bd. 20, S. 277.
149. Данилов С. И., Красницкий С. Я. — «Докл. АН СССР», 1955, т. 101, с. 661.
150. Белов Н. В. — «Природа», 1952, т. 4, с. 17.
151. Wys de E. C. — «Miner. Mag.», 1961, v. 32, N 253, p. 825.
152. Кутмар С. — «Phys. and Chem. Glasses», 1963, v. 4, N 3, p. 106.
153. Бачинский А. И. — «Бюлл. Императорского общества естествоиспытателей в Москве», 1901, № 1 (цит. по [108]).
154. Phillips H. B. — «Proc. National Acad. Sci.», Washington, 1921, v. 7, p. 172.
155. Le Chatelier H. L. — «Comp. Rend. Acad. Sci.», 1924, v. 179, p. 517, 718.
156. Рулла Н. В. — «ДОМЕЗ», 1935, № 10, с. 18.
157. Рулла Н. В. — «Теория и практика металлургии», 1936 (77), № 1, с. 56.
158. Рулла Н. В. — «Теория и практика металлургии», 1937, № 11, с. 20.
159. Лазарев П. П. — «Докл. АН СССР», 1927, № 3, с. 27.
160. Лазарев П. П. — «Керамика и стекло», 1927, № 1, с. 16.
161. Лазарев П. П. — Там же, № 3, с. 115.
162. Preston F. W. — «J. Soc. Glass. Techn.», 1929, v. 13, p. 19.
163. Воларович М. П. — «Журн. прикл. физ.», 1928, т. 5, № 3—4, с. 195.
164. Воларович М. П. — «Журн. прикл. физ.», 1929, т. 6, № 1, с. 68.
165. Дерягин Б., Хананов И. — «Журн. прикл. физ.», 1928, т. 5, № 1, с. 65.
166. Дерягин Б., Хананов И. Там же, № 3—4, с. 193.
167. Дерягин Б., Хананов И. — «Журн. прикл. физ.», 1929, т. 6, № 1, с. 78.
168. Herberl J. — «Verres et Refract.», 1954, t. 8, N 4, p. 74.
169. Евстропьев К. С. — «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1937, № 3, с. 359.

170. Fulcher G. S. — «J. Am. Ceram. Soc.», 1925, v. 8, pp. 339, 789.
171. Tammann G., Hesse W. — «Z. anorg. Chem.», 1926, Bd. 156, S. 245.
172. Waterton S. C. — «J. Soc. Glass. Techn.», 1932, v. 16, p. 244.
173. Скорняков М. М. — В кн.: Строение стекла. М.—Л., 1955, с. 256.
174. Barrer R. M. — «Trans. Faraday Soc.», 1943, v. 39, p. 48.
175. Ward A. G. — «Trans. Faraday Soc.», 1937, v. 33, p. 88.
176. Stanworth J. E. — «J. Soc. Glass. Techn.», 1937, v. 21, p. 442.
177. Леонтьева А. А. — «Журн. физ. хим.», 1946, т. 20, с. 1143.
178. Barber S. W. — «J. Chem. Phys.», 1948, v. 16, N 12, p. 1167.
179. Heidkamp G., Endell K. — «Glastechn. Ber.», 1936, Bd. 14, S. 89.
180. Lillie H. R. — «J. Am. Ceram. Soc.», 1939, v. 22, p. 367.
181. Huggins M. L., San K. H. — «J. Am. Ceram. Soc.», 1943, v. 26, p. 4.
182. Мюллер Р. Л. — «Труды Томского гос. ун-та», 1957, т. 145, с. 33.
183. Нemiлов С. В. и др. — «Журн. прикл. хим.», 1970, т. 43, с. 1218.
184. Нemiлов С. В. — «Изв. АН СССР. Неорг. материалы», 1967, т. 3, № 4, с. 679.
185. Варгин В. В. и др. — Физико-химические свойства стекол и их зависимость от состава. Под ред. В. Г. Воано. М.—Л., 1937.
186. Greiner E. Über die Abhängigkeit der Viskosität in Silikatschmelzen von inner Chemischen Zusammensetzung. Inangural Dissertation. Jena, 1907, (цит. по [108]).
187. Greiner E. — «Neues Jahrb. f. Mineral», 1908, Bd. 2, S. 152 (цит. по [108]).
188. Feild A. L. — «Bureau of Mines», 1916, N 157 (цит. по [108]).
189. Feild A. L. — «Trans Faraday Soc.», 1917, v. 13, p. 3 (цит. по [108]).
190. Feild A. L. — «Bull. Am. Inst Mining Engin», 1917, N 2, p. 307 (цит. по [108]).
191. Feild A. L., Royster P. H. — «Bureau of Mines», 1918, N 187 (цит. по [108]).
192. Washburn E. W., Shelton G. R., Libman E. E. — «Univ. Illinois Eugng. station Bull.», 1924, v. 91, N 140, p. 1 (цит. по [108]).
193. English S. — «J. Soc. Glass. Techn.», 1923, v. 7, p. 25.
194. English S. — «J. Soc. Glass. Techn.», 1924, v. 8, p. 205.
195. English S. — «J. Soc. Glass. Techn.», 1925, v. 9, p. 83.
196. English S. — «J. Soc. Glass. Techn.», 1928, v. 12, p. 106.
197. Gehlhoff G., Thomas M. — «Z. techn. Phys.», 1926, Bd. 7, N 6, S. 260.
198. Франк П. Э., Спиридонова О. Н. — «Оптико-механич. пром.», 1934, № 9, с. 6.
199. Франк П. Э. — «Оптико-механич. пром.», 1935, № 8, с. 10.
200. Скорняков М. М. — «Керамика и стекло», 1936, № 5, с. 33.
201. Куманин К. Г., Нemiровская Р. Л., Красиков Г. П. — В кн.: Труды 2-го совещания по эксперим. минералогии и петрографии. М.—Л., 1937, с. 299.
202. Славянский В. Т. — Автореф. на соиск. учен. степени докт. техн. наук. Л., 1960.
203. Исаева Л. В. — «Оптико-механич. пром.», 1967, № 10, с. 43.
204. Shartsis L., Spinner S., Capps W. — «J. Am. Ceram. Soc.», 1952, v. 35, p. 155.
205. Rossin R., Bersan J., Urbain G. — «Rev. Hautes Temperatures et Refract», 1964, t. 1, p. 159.
206. Kozakevitsh P. P. — «Rev. Metallurgie», 1960, t. 57, p. 149.
207. Staronka A., Choma E. — «Zeszyty Akad. Nauk Gorniczo-Hutniczej w Krakowie», 1968, v. 215, p. 33.
208. Hofmaier G. — «Berg u. Huttenw. Monatch. Montan. Hochschule in Loeben», 1968, Bd. 113, S. 270.
209. Machin J. S., Yee T. B., Hanna D. L. — «J. Am. Ceram. Soc.», 1952, v. 35, p. 322.
210. Machin J. S., Yee T. V. — «J. Am. Ceram. Soc.», 1954, v. 37, p. 177.
211. Mackenzie J. D. — «Trans. Faraday Soc.», 1957, v. 53, p. 1488.
212. Röntgen P., Winterhager H., Kammel R. — «Z. Erz. u. Metall.», 1960, Bd. 13, S. 363.
213. Hellbrügge H., Endell K. — «Arch. Eisenhüttenw.», 1941, Bd. 14, S. 1.
214. Riebling E. F. — «J. Chem. Phys.», 1966, v. 44, p. 2857.
215. Machin J. S., Yee T. B. — «J. Am. Ceram. Soc.», 1948, v. 31, p. 200.
216. Kosakevitsh P. P. — «Rev. de Metall.», 1949, t. 46, p. 505, 572.
217. Kosakevitsh P. P. — «Rev. de Metall.», 1954, t. 51, p. 569.
218. Rebling E. F. — «Canad. J. Chem.», 1964, v. 42, p. 2811.
219. Лютиков Р. А., Цылев Л. М. — «Изв. АН СССР. ОТН. Металлургия и горное дело», 1963, т. 1, с. 41.
220. Johannsen F., Brunion H. — «Z. Erz. u. Metall.», 1959, N 12, S. 211, 272.
221. Marboe E. C., Weil W. A. — «J. Soc. Glass. Techn.», 1955, v. 39, p. 16.
222. Dingwall A. G., Moore H. — «J. Soc. Glass. Techn.», 1953, v. 37, N 179, p. 316.
223. Иванов О. Г., Третьякова Н. И., Мазурин О. В. — «Стекло и керамика», 1969, № 7, с. 42.
224. Нemiлов С. В. — В кн.: Успехи реологии полимеров. М., 1970, с. 241.
225. Mac Caffery R. S., Loring C. H., Goff J. N., Oesterle J. F., Fritsche O. — «Amer. Inst. Mining a. Metall. Eng. Techn. Publ.», 1931, N 383.
226. Воларович М. П. — «Журн. физ. хим.», 1933, т. 4, № 6, с. 807.
227. Herty C. R., Hartgen F. A. a oth. — «Carnegie Inst. Techn. a. Metall. Bull.», 1930, v. 47, p. 1; 1931, v. 56, p. 1.
228. Diepschlag E., Buchholz F. K. — «Arch. Eisenhüttenw.», 1932/1933, Bd. 6, S. 525.
229. Зверев Л. В. — В кн.: Труды Всесоюзного научно-исслед. ин-та минерального сырья. Вып. 79. М.—Л., 1935, с. 3.
230. Семик И. И. — «Советская металлургия», 1938, № 2, с. 22.
231. Селиванов Б. П., Шнейзман В. М. — «Металлург», 1937, № 6.
232. Воларович М. П., Зверев Л. В. — «ДОМЕЗ», 1934, № 5, с. 22.
233. Зверев Л. В. — В кн.: Труды совещания по вязкости жидкостей и коллоидных растворов. Вып. 1. М.—Л., 1941, с. 271.
234. Bills P. M. — «J. Iron a. Steel Inst.», 1963, v. 201, N 2, p. 133.
235. Baak T. — The Phys. Chem. Steelmaking. Proc. Conf. Massachusetts. London, 1956, p. 84.
236. Жилин А. И. — «Докл. АН СССР», 1946, т. 53, № 4, с. 343.
237. Лейба С. П., Комарь Е. П. — В кн.: Вязкость жидкостей и коллоидных растворов. Т. 3. М.—Л., 1945, с. 32.
238. Сокольский А. Д. — Там же, с. 57.
239. Röntgen P., Winterhager H., Kammel R. — «Z. Erz. Metal.», 1956, Bd. 9, S. 207.
240. Urbain G. — «Acad. Sci. Paris Comp. rend.», 1951, t. 232, p. 330.

241. Козакевич П. П., Лейба С. П., Комарь Е. Н. — В кн.: Вязкость жидкостей и коллоидных растворов. Т. 1. М.—Л., 1941, с. 279.
242. Жилин А. И., Кручинин Ю. Д. — В кн.: Труды 5-го совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. М., 1958, с. 431.
243. Зильбер М. К. — В кн.: Проблемы каменного литья. Киев, 1963, с. 163.
244. Endell K. H. — «Stahl. Eisen», 1932, Bd. 40, S. 979.
245. Дамская Г. И. — В кн.: Труды совещания по вязкости жидкостей и коллоидных растворов. Вып. 1. М.—Л., 1941.
246. Boow C. J. — «J. Inst. Fuel», 1965, v. 38, N 288, p. 3.
247. Лоскутов Ф. М., Дамская Г. И. — «Цветные металлы», 1938, № 9.
248. Reinders W. — «Rec. Trav. Chim.», 1932, v. 52, p. 589.
249. Дадабаев А. Ю., Онаев И. А. — «Труды ИМиО АН КазССР», 1959, т. 1, с. 3.
250. Жмойдин Г. И., Куликов И. С. — Изв. АН СССР. ОТН. Metallургия и топливо», 1960, № 5, с. 25.
251. Ванюков А. В., Катков О. М. — «Труды Минцветметзолото», 1955, вып. 25, с. 17.
252. Вернер Б. Ф. — В кн.: Сб. технической информации Гипроникеля. Л., 1948, с. 15.
253. Aksoy A. M., Thesis S. D. Massachusetts Inst. Technol., 1943.
254. Тодоров К., Евлчев И., Вучков И. — «Металлургия», 1973, т. 28, № 8—9, с. 43.
255. Rieke R., Mauwe L. — «Ber. deutsch. Keram. Gesellsch.», 1931, Bd. 12, S. 579.
256. Cohn W. M. — «Ber. deutsch. Keram. Gesellsch.», 1934, Bd. 15, S. 551.
257. Кон В. М. — В кн.: Физико-химическая минералогия и петрология. Вып. 1. М.—Л., 1936, с. 69.
258. Koichi Kani. — «Bull. Amer. Ceram. Soc.», 1944, v. 23, p. 375.
259. Жуковский Г. Ю. — В кн.: Химстойкие силикатные материалы. М., 1935, с. 46.
260. Жуковский Г. Ю., Черняк М. Г., Житомирская З. З. — «Керамика и стекло», 1936, № 1, с. 22.
261. Кани К. — В кн.: Физико-химическая минералогия и петрология. Вып. 1. М.—Л., 1936, с. 65.
262. Воларович М. П., Толстой Д. М., Корчемкин Л. И. — «Докл. АН СССР», 1936, т. 1, № 8, с. 321.
263. Воларович М. П. — В кн.: Труды 2-го совещания по экспериментальной минералогии и петрографии. М.—Л., 1937, с. 109.
264. Воларович М. П., Корчемкин Л. И. — «Докл. АН СССР», 1937, т. 17, № 8, с. 413.
265. Брянецов Б. А., Хан Б. Х. — В кн.: Проблемы каменного литья. Вып. 2. Киев, 1968, с. 152.
266. Лебедева М. Ф., Залкинд И. Я., Тагер С. А. — «Теплоэнергетика», 1966, № 8, с. 18.
267. Залкинд И. Я., Лебедева М. Ф. — В кн.: Наладочные и экспериментальные работы ОРГРЭС. Вып. 34. М.—Л., 1966.
268. Вдовченко В. С., Залкинд И. Я. — В кн.: Энергетическое использование углей Канско-Ачинского бассейна. М., 1970, с. 76.
269. Залкинд И. Я., Вдовченко В. С. — В кн.: Минеральная часть топлива и ее роль в работе энергетических устройств. Алма-Ата, 1971, с. 97.
270. Жукова Т. С., Шелудяков Л. Н. — В кн.: Вибрационная вискозиметрия. Новосибирск, 1976, с. 133, 144.
271. Шелудяков Л. Н., Жукова Т. С. — В кн.: Вопросы проектирования и эксплуатации мощных парогенераторов на экибастузских углях. Алма-Ата, 1976, с. 236.
272. Чижилов Д. М. Metallургия тяжелых цветных металлов. М., 1948.
273. Остроухов М. Я. — «Металлург», 1939, № 6, с. 7.
274. Жмойдин Г. И., Куликов И. С. — В кн.: Процессы восстановления и плавления железа. М., 1966.
275. Жмойдин Г. И. — «Изв. АН СССР. Металлы», 1969, № 3, с. 9.
276. Endell K., Kley R. — «Stahl Eisen», 1939, Bd. 59, S. 677.
277. Brinkmann G. — «Stahl Eisen», 1939, v. 59, p. 1319.
278. Winterhager H., Kammel R. — «Z. Erz. Metall.», 1961, Bd. 14, N 7, S. 319.
279. Knapp O. — «Keram. Rundsch. Kunst», 1932, Bd. 40, N 3, S. 425.
280. Охотин М. В. — «Стеколы. и керам. пром.», 1947, № 11, с. 23.
281. Охотин М. В. — «Стекло и керамика», 1954, № 1, с. 7.
282. Hodgdon F. B., Stuart D. A. — «J. appl. Phys.», 1950, v. 21, N 11, p. 1160.
283. Славянский В. Т. и др. — «Оптико-механич. пром.», 1958, № 1, с. 53.
284. Славянский В. Т. — «Журн. физ. хим.», 1953, т. 27, в. 12, с. 1776.
285. Turkdogan E. T., Bills P. M. — «Amer. Ceram. Soc. Bull.», 1960, v. 39, N 11, p. 682.
286. Косака Минхео и Минова Сусуму. — «Тэцу То Хагане», 1960, т. 52, № 7, с. 1039 (цит. по РЖМет., 1967, № 3).
287. Knapp O. — «Glass—Email—Keramo—Techn.», 1967, v. 18, N 2, p. 52.
288. Bockris J. O'M., Mackenzie J. D., Kitchener J. A. — «Trans. Faraday Soc.», 1956, v. 52, p. 1734.
289. Staronka A. — «Arch. hutniztwa», 1964, Bd. 9, N 1, S. 73.
290. Machin J. S., Hanna D. L. — «J. Amer. Ceram. Soc.», 1945, v. 28, N 11, p. 310.
291. Hoffman E. E. — «Stahl Eisen», 1959, Bd. 79, S. 846.
292. Bottinga Y., Weill D. F. — «Am. J. Sci.», 1972, v. 272, N 5, p. 438.
293. Bapp T. Вискозиметрия. Л.—М., 1938.
294. Lorenz R., Kaltus H. T. — «Z. Phys. Chem.», 1907, Bd. 59, S. 244.
295. Lecrenier A., Gillard P. — «Glass Ind.», 1925, v. 6, p. 215.
296. Stott V. H., Irvine E., Turner D. — «Proc. Roy. Soc. Mathem. Phys. Sci.», 1925, v. 108, N 745, p. 154.
297. Endell K., Müllensiefen W., Wagemann K. — «Met. Erz.», 1940, Bd. 30, S. 425.
298. Heidkamp G. — «Glastechn. Ber.», 1936, Bd. 14, S. 89.
299. Лазарев П. П. — «Керамика и стекло», 1928, № 7; «Glastechn. Ber.», 1930, Bd. 7, S. 68.
300. Дерягин Б., Хананов И. — «Журн. прикл. физ.», 1928, т. 5, № 1, с. 65; т. 5, № 3—4, с. 193; 1929, т. 6, с. 78.
301. Cohn W. M. — «Glass Ind.», 1936, v. 17, p. 375.
302. Hunter R. G. — «J. Am. Ceram. Soc.», 1934, v. 17, p. 121.
303. Воларович М. П., Леонтьева А. А. — «Acta Physicochim. URSS. Acad. Sci. URSS», 1939, v. 11, p. 251, 257.
304. Tamman G. — «Z. Phys. Chem.», 1899, Bd. 28, S. 17.

305. *Shartsis L., Spinner S.* — «J. Res. Nat. Bur. Stand.», 1951, v. 46, N 3, p. 176.
306. *Fawsitt C. E.* — «Proc. Roy. Soc. Mathem. Phys. Sci.», 1908, v. 80, N 538, p. 290; «J. Chem. Soc.», 1908, v. 69, p. 1209.
307. *Margules M.* — «Sitzungber. Acad. Wiss. Wien Mathem. Naturwiss. Klasse», 1881, Bd. 83, N 1, S. 588 (цит. по [1]).
308. *Washburn E. W., Shelton G. R., Libman E. E.* — «Phys. Rev.», 1920, ser. 2, v. 15, p. 149; «J. Am. Ceram. Soc.», 1920, v. 3, p. 120, 735.
309. *Lillie H. R.* — «J. Am. Ceram. Soc.», 1929, v. 12, p. 505.
310. *Волярович М. П.* — «Журн. прикл. физ.», 1929, т. 6, № 1, с. 68, 185; 1928, т. 5, № 3—4, с. 186.
311. *Селиванов Б. П., Шпейзман В. М.* — «Металлург», 1937, № 5, с. 89.
312. *Семик Н. П.* — В кн.: Вязкость жидкостей и коллоидных растворов. М., 1941, с. 251.
313. *Соломин Н. В.* — «Журн. физ. хим.», 1940, т. 14, с. 234.
314. *Гребенищikov И. В.* — В кн.: Лаборатории металлопромышленности. Материалы 1-й конференции лабораторий, обслуживающих металлопром. Ленинградск. обл. Л., 1928.
315. *Куманин К. Г.* — В кн.: Труды Ленинградского завода оптич. стекла. Вып. 1. М.—Л., 1939.
316. *Dietzel A., Brückner R.* — «Glastechn. Ber.», 1955, Bd. 28, N 12, S. 455.
317. *Славянский В. Т.* — «Труды ГОИ», 1956, т. 24, вып. 145.
318. *Крестникова Е. Н., Проскурякова М. В., Петровский Г. Т.* — «Опико-механич. пром.», 1961, № 7, с. 48.
319. *Лесков Г. И., Шевченко П. Д.* — «Зав. лаб.», 1956, № 4, с. 492.
320. *Штенгельмейер С. В., Богатенков В. Ф.* — «Изв. вузов. Черн. металлургия», 1958, № 11, с. 23.
321. *Штенгельмейер С. В., Ершов Г. С.* — «Изв. вузов. Черн. металлургия», 1961, № 7, с. 72.
322. *Штенгельмейер С. В.* — В кн.: Экспериментальная техника и методы высокотемпературных измерений. М., 1966, с. 46.
323. *Шелудяков Л. Н.* — В кн.: Тезисы докладов III Всесоюзного и межвузовского совещания по физической химии и электрохимии расплавленных солей и шлаков. Л., 1966, с. 51.
324. *Аппен А. А.* — «Хим. наука и промышленность», 1958, т. 3, № 1, с. 65.
325. *Аппен А. А.* — «Журн. неорг. хим.», 1951, т. 24, № 9, с. 904.
326. *Репя Л. Г.* — «Журн. неорг. хим.», 1955, т. 28, № 7, с. 565.
327. *Нарай-Сабо М.* — В кн.: Стеклообразное состояние. М.—Л., 1965, с. 74.
328. *Шелудяков Л. Н.* Исследование комплексной переработки отвальных шлаков цветной металлургии. — Автореф. на соиск. учен. степени докт. техн. наук. Алма-Ата, 1972.
329. *Cavalier G., Sandrea-Deodon M.* — «Rev. de Metall.», 1960, t. 57, N 12, p. 1143.
330. *Гультия И. И.* — «Изв. АН СССР. ОТН. Металлургия и топливо», 1962, № 5, с. 52.
331. *Шелудяков Л. Н.* — «Вестн. АН КазССР», 1966, № 8, с. 9.
332. *Голик А. З., Карликов Д. Н.* — «Докл. АН СССР», 1957, т. 114, № 2, с. 361.
333. *Иоффе В. А., Хвостенко Г. И.* — В кн.: Стеклообразное состояние. М.—Л., 1960, с. 278.
334. *Kosakevitch P.* — «Rev. internat. Hautes temp. et refract.», 1966, t. 3, N 3, p. 243.
335. *Шелудяков Л. Н., Изотова Е. Т.* — В кн.: Химия и технология удобрений, солей и алюмосиликатов. Алма-Ата, 1974, с. 76.
336. *Levin E. M., Robbins C. R., Mc. Murdie H. F.* Phase Diagrams for Ceramists. Am. Ceram. Soc. USA, Ohio, 1964.
337. *Gentile A. L., Foster W. R.* — «J. Am. Ceram. Soc.», 1963, v. 46, N 2, p. 76.
338. *Osborn E. F., De Vries R. C., Gree K. H., Krener H. M.* — «J. Metals.», 1954, v. 6, p. 38.
339. *Шелудяков Л. Н., Саранча Е. Т.* — В кн.: Электрохимия металлов и химия амальгам. Алма-Ата, 1969, с. 137.
340. *Шелудяков Л. Н., Саранча Е. Т.* — «Изв. АН КазССР. Сер. хим.», 1969, № 6, с. 34.
341. *Шелудяков Л. Н.* — «Изв. АН КазССР. Сер. хим.», 1972, № 4, с. 5.
342. *Bacon J. F., Hasapis A. A., Wholley Y. W.* — «Phys. Chem. Glasses», 1960, v. 1, p. 90.
343. *Volarovitch M. P., Leontieva A. A.* — «J. Soc. Glass. Techn.», 1940, v. 20, p. 139.
344. *Inuzuka H.* — «J. Japan. Ceram. As.», 1936, v. 47, p. 292.
345. *Евстропьев К. С.* — В кн.: Стеклообразное состояние. М., 1960, с. 39.
346. *Флоринская В. А.* — Там же, с. 13.
347. *Бобкова Н. М.* — Там же, с. 392.
348. *Ботвинкин О. К.* — Там же, с. 39.
349. *Шелудяков Л. Н., Саранча Е. Т., Вахитов А. Л.* — В кн.: Электроды и электролиты. Алма-Ата, 1967, с. 158.
350. *Изотова Е. Т.* О взаимосвязи между химическим составом, структурой и вязкостью гомогенных силикатных и алюмосиликатных расплавов. — Автореф. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. Алма-Ата, 1973.
351. *Остроухов М. Я.* — «Металлург», 1939, № 6, с. 7.
352. *Аппен А. А.* — В кн.: Стеклообразное состояние. М.—Л., 1960, с. 493.
353. *Biscoe F.* — «J. Amer. Ceram. Soc.», 1938, v. 21, N 8, p. 287.
354. *Abe T.* — «J. Amer. Ceram. Soc.», 1952, v. 35, N 11, p. 284.
355. *Жило Н. А.* и др. — «Изв. АН СССР. Металлы», 1970, № 1, с. 38; 1969, № 6, с. 3.
356. *Hoffman E. E.* — «Stahl. u. Eisen», 1959, Bd. 79, N 12, S. 846.
357. *Day D. E., Kindone G. E.* — «J. Amer. Ceram. Soc.», 1962, v. 45, p. 489.
358. *Day D. E.* — «Nature», 1963, v. 200, N 4907, p. 649.
359. *Варгин В. В.* — В кн.: Стеклообразное состояние. М.—Л., 1965, с. 372.
360. *Матвеев М. А., Мазо Ж. Э.* — Там же, с. 144.
361. *Дей Д. Е., Стейнгамп В. Е.* — В кн.: Стеклообразное состояние. М.—Л., 1971, с. 294.
362. *Ботвинкин О. К.* Физическая химия силикатов. М., 1955.
363. *Евстропьев К. С., Торопов Н. А.* Химия кремния и физическая химия силикатов. М., 1958.
364. *Salmang H., Kaltenbach J.* — «Arch. Eisenhüttenw.», 1934—1935, N 8 (цит. по [1]).



365. Пеликан А. Плавленные камни. М., 1959.
366. Bowen N. L., Schairer J. F. — «Amer. J. Sci.», 1932, v. 24, p. 177.
367. Bowen N. L., Schairer J. F., Posniak E. — «Amer. J. Sci.», 1933, v. 26, p. 193.
368. Сизов Ю. М. Исследование физико-химических свойств шлаков и возможности применения постоянного тока при электроплавке свинцового агломерата. — Автореф. на соиск. учен. степени канд. техн. наук. Свердловск, 1967.
369. Лапин В. В. Петрография металлургических и топливных шлаков. М., 1956.
370. Дадабаев А. Ю. — «Изв. АН КазССР. Металлургия, обогащение, огнеупоры», 1958, № 1, с. 99.
371. Stanworth J. E. Physical properties of glass. Oxford, 1953.
372. Саранча Е. Т., Шелудяков Л. Н. — «Изв. АН КазССР. Сер. хим.», 1971, № 5, с. 11.
373. Металлургия стали. Под ред. В. И. Явойского и Г. Н. Ойкса. М., 1973.
374. Павлушкин Н. М. Основы технологии ситаллов. М., 1970.
375. Макмиллан П. У. Стеклокерамика. М., 1967.
376. Минаков В. А. — В кн.: Шлакоситаллы. М., 1970, с. 9.
377. Жукова Т. С., Шелудяков Л. Н. — В кн.: Химия и технология удобренных, алюмосиликатов и неорганических сорбентов. Алма-Ата, 1975, с. 72.
378. Swift H. R. — «J. Am. ceram. Soc.», 1947, v. 30, p. 170.
379. Coxx S. M., Kirby P. M. — «Nature», 1947, v. 159, p. 162.
380. Brown S. D. — «J. Am. ceram. Soc.», 1960, v. 43, p. 116.
381. Ванюков А. В., Зайцев В. Я. Теория пирометаллургических процессов. М., 1973.
382. Morley J. G. — «Glass. technol.», 1965, N 3, p. 77.
383. Вяткин Г. П., Мищенко В. Я., Герасимов В. К. — «Реф. ж. Металлургия. Теория металлургич. процессов», 1974, № 1.
384. Жмюйдин Г. И., Молдавский О. Д. — «Изв. АН СССР. Металлы», 1970.
385. Охотин М. В., Ушакова А. В. — «Стекло и керамика», 1959, № 2, с. 15.
386. Ванюков А. В., Катков О. М. — В кн.: Научн. тр. МИЦМиЗа им. М. И. Калинина. Т. XXV. М., 1955, с. 98.
387. Воларович М. П., Леонтьева А. А., Корчемкин Л. И., Фридман Р. С. — В кн.: Тр. Ин-та геол. наук АН СССР. Сер. петрографич. Вып. 20. М., 1939, с. 51.
388. Davies M. W., Wright F. A. — «Chemistry and Ind.», 1970, v. 11, p. 359.
389. Kunt K.-A., Scholze H. — «Tonindustr. Zeitung», 1969, V. 93, N 9, S. 332.
390. Залкинд И. Я., Вдовченко В. С. — В кн.: Минеральная часть топлива и ее роль в работе энергетических устройств. Алма-Ата, 1971, с. 97.
391. Вдовченко М. И. Минеральная часть энергетических углей. Алма-Ата, 1973.
392. Справочник по производству стекла. Т. 1. М., 1963.
393. Похвиснев А. Н. и др. Доменное производство. М., 1951.
394. Цейдлер А. А., Дамская Г. И. — «Цветные металлы», 1946, № 3, с. 31.

395. Назаренко М. Ф., Вахитов А. А., Шуровский В. Г. — В кн.: Теория и практика производства камнелитейных труб. Алма-Ата, 1972, с. 93.
396. Scholze H., Kunt K.-A. — «Tonindustr. Zeitung», 1969, Bd. 93, N 10, S. 360.
397. Turnbull D. — In Solid State Physics. V. 3, N. Y., Academ. Press, 1956, p. 226.
398. Turnbull D., Cohen M. H. — «J. Chem. Phys.», 1958, v. 29, p. 1049.
399. Шелудяков Л. Н. и др. — В кн.: Физико-химические основы исследования фосфатных, боратных и алюмосиликатных систем. Алма-Ата, 1973, с. 52.
400. Шелудяков Л. Н. и др. — В кн.: Полимерные фосфаты, соли и стеклокристаллические материалы из минерального сырья Казахстана. Алма-Ата, 1979, с. 86.
401. Грань Н. И., Онищук Б. П., Майзель Е. И. Электроплавка окисленных никелевых руд. М., 1971.
402. Шелудяков Л. Н. и др. Теория и практика производства камнелитейных труб. Алма-Ата, 1972, с. 187.
403. Шелудяков Л. Н. и др. — В кн.: Строение и свойства стеклокристаллических материалов на основе горных пород и шлаков. Чимкент. 1974, с. 69.
404. Слюсарева О. И. и др. — Там же, с. 321.
405. Слюсарева О. И. и др. — «Изв. АН КазССР. Сер. хим.», 1974, № 2, с. 35.
406. Preston E. — «J. Soc. Glass Techn.», 1941, v. 35, p. 221.
407. Tamman G. — «Z. Phys. Chem.», 1899, Bd. 23, N 1, S. 17 (цит. по [108]).
408. Tamman G. — «Z. Electrochem.», 1904, Bd. 10, N 30, S. 532 (цит. по [108]).
409. Preston E. — «J. Soc. Glass. Techn.», 1940, v. 24, p. 1.
410. Leontieva A. A. — «Acta Physicochem. URSS», 1940, v. 13, p. 423.
411. Turnbull D., Cohen M. H. — in Modern Aspects Vitreous State. V. 1. London. Butterworths, 1960, p. 38.
412. Turnbull D., Cohen M. H. — «Nature», 1961, v. 189, p. 131.
413. Meiling G. S., Uhlmann D. R. — «J. Phys. Chem. Soc.», 1967, Bd. 1, S. 747.
414. Шелудяков Л. Н., Дышлова Т. А. — «Вестн. АН КазССР», 1979, № 7, с. 11.
415. Еришов В. А., Султанова И. Г., Калядина С. А. — В кн.: Труды ЛенНИИГИПРОХИМа. Вып. 24, Л., 1976, с. 46.
416. Еришов В. А., Калядина С. А., Султанова И. Г. — «Фосфорная промышленность», 1976, вып. 12 (32), с. 1.
417. Еришов В. А. и др. — «Фосфорная промышленность», 1977, вып. 1, с. 3.
418. Калядина С. А. Исследование вязкости и удельной электропроводности фосфатно-кремнистых расплавов. — Автореф. на соиск. учен. степени канд. техн. наук. Л., 1977.
419. Хан Б. Х., Левинский Е. М. — В кн.: Научные сообщения II Всесоюзной конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов. Ч. III. Свердловск, 1976, с. 9.
420. Левинский Е. М., Косинская А. В., Стороженко М. Б., Хан Б. Х. — В кн.: Проблемы каменного литья. Вып. 3. Киев, 1975, с. 36.
421. Левинский Е. М., Куликов В. Д. — Там же, с. 49.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

От редактора . . . . .	3
Предисловие . . . . .	4
Глава 1. СТРУКТУРА СИЛИКАТОВ . . . . .	7
Структура кристаллических силикатов . . . . .	8
Структура жидких (расплавленных) силикатов . . . . .	22
Структура стеклообразных силикатов . . . . .	32
Глава 2. ВЯЗКОСТЬ СИЛИКАТНЫХ И АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ . . . . .	40
Вязкость жидкости . . . . .	41
Температурная зависимость вязкости силикатных распла- вов . . . . .	46
Зависимость вязкости силикатных расплавов от их хими- ческого состава . . . . .	52
Глава 3. О ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ СОСТАВОМ, СТРУКТУ- РОЙ И ВЯЗКОСТЬЮ ГОМОГЕННЫХ СИЛИКАТНЫХ И АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ . . . . .	64
Взаимосвязь между составом, структурой и вязкостью го- могенных расплавов системы $\text{CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ . . . . .	66
Вязкость алюмосиликатных расплавов, содержащих окись натрия . . . . .	95
Вязкость силикатных и алюмосиликатных расплавов, со- держащих окислы железа . . . . .	100
Вязкость фторсодержащих силикатных, алюмосиликатных и алюминатных расплавов . . . . .	106
Вязкость промышленных стекольных, шлаковых и золь- ных расплавов . . . . .	111

Глава 4. ОБЛАСТИ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ СОСТАВОМ, СТРУКТУРОЙ И ВЯЗКОСТЬЮ СИЛИКАТНЫХ И АЛЮМОСИЛИ- КАТНЫХ РАСПЛАВОВ . . . . .	121
---	-----

Сравнительная оценка влияния окислов-модификаторов на вязкость гомогенных силикатных и алюмосиликатных рас- плавов . . . . .	122
Оценка и расчет вязкости гомогенных силикатных и алю- мосиликатных расплавов на основе химического состава, а также подбор составов расплавов с необходимой вязко- стью при заданной температуре . . . . .	124
Подбор составов для получения стеклокристаллических материалов . . . . .	128
Оценка с помощью КСА свойств окисных расплавов, свя- занных с их вязкостью . . . . .	130

Заключение . . . . .	138
----------------------	-----

Литература . . . . .	143
----------------------	-----

**Лев Николаевич Шелудяков**

**СОСТАВ, СТРУКТУРА И ВЯЗКОСТЬ ГОМОГЕННЫХ СИЛИКАТНЫХ  
И АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ**

*Утверждено к печати Ученым советом ордена Трудового Красного Знамени  
Института химических наук Академии наук Казахской ССР*

Рецензенты: доктор техн. наук *М. И. Вдовенко*, доктор хим. наук  
*О. В. Агашкин*, кандидат хим. наук *Д. З. Серазетдинов*

Редакторы *И. Л. Федорова*, *Л. Г. Чернова*. Худож. редактор *А. Б. Мальцев*.  
Оформление художника *Л. И. Матвеева*. Техн. редактор *В. М. Муромцева*.  
Корректор *Т. П. Нежданова*.

ИБ № 630

Сдано в набор 15.11.79. Подписано в печать 20.12.79. УГ18149. Формат  
бумаги 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Типографская № 1. Литературная гарнитура. Высокая  
печать. Усл. п. л. 9,1. Уч.-изд. л. 11,7 (1 вклейка). Тираж 700. Заказ 192.  
Цена 2 р. 10 к.

Издательство «Наука» Казахской ССР.

Типография издательства «Наука» Казахской ССР.

Адрес издательства и типографии: 480021, г. Алма-Ата, Шевченко, 28.

**НОВЫЕ КНИГИ ПО ХИМИИ,  
выпущенные издательством «Наука» в 1979 году**

СОКОЛЬСКИЙ Д. В. Гидрирование в растворах. 23,9 л.  
3 р. 80 к.

ЖУБАНОВ Б. А., АРХИПОВА И. А., АЛМАБЕКОВ О. А.  
Новые термостойкие гетероциклические полимеры. 16,7 л.  
2 р. 80 к.

БЕКТУРОВ А. Б., СЕРАЗЕТДИНОВ Д. З., УРИХ В. А.  
Физико-химические основы получения полифосфатных удобре-  
ний. 16,6 л. 2 р. 80 к.

ЕРГОЖИН Е. Е. Высокопроницаемые иониты. 20,4 л.  
3 р. 20 к.

КИРЬЯКОВ Г. З., БРЫНЦЕВА В. И. Коррозия цинка и  
свинца в сернокислых растворах. 4 р. 60 к.

СОКОЛЬСКИЙ Д. В., ЗАБОТИН П. И. Электрохимические  
аспекты гетерогенного катализа окислительно-восстановитель-  
ных реакций. 13,5 л. 2 р. 30 к.

НАДИРОВ Н. К. и др. Новые нефти Казахстана и их ис-  
пользование. Нефти полуострова Бузачи. 11,5 л. 2 р. 10 к.

ПОПОВА Н. М., БАБЕНКОВА Л. Б., САВЕЛЬЕВА Г. А.  
Адсорбция и взаимодействие простейших газов с металлами  
VIII группы. 18,9 л. 3 руб.

Полимерные фосфаты, соли и стеклокристаллические мате-  
риалы из минерального сырья Казахстана. 9,3 л. 1 р. 40 к.

Химия и физическая химия полимеров. 11,7 л. 1 р. 70 к.

Заказы направляйте по адресу:

480091, Алма-Ата, ул. Фурманова, 91/97, магазин «Академ-  
книга» или 480021, Алма-Ата, ул. Шевченко, 28, издательство  
«Наука» КазССР.

Средние расходы на единицу продукции, %

Химический состав, %		Средние расхождения для всех обработанных данных, %	
SiO <sub>2</sub>	50	50	0,15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50	50	0,15
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50	50	0,15
FeO	50	50	0,15
CaO	50	50	0,15
MgO	50	50	0,15
MnO	50	50	0,15
K <sub>2</sub> O	50	50	0,15
Na <sub>2</sub> O	50	50	0,15
CaF <sub>2</sub>	50	50	0,15
Si, %	50	50	0,15
эксп.	50	50	0,15
расч.	50	50	0,15
1250	50	50	0,15
1300	50	50	0,15
1350	50	50	0,15
1400	50	50	0,15
1450	50	50	0,15
1500	50	50	0,15
1550	50	50	0,15