



УДК 669.168

DOI 10.17073/0368-0797-2021-1-38-45



## ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

А. А. Акбердин, А. С. Ким, Р. Б. Султангазиев

Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева (Республика Казахстан, 100009, Караганда, ул. Ермакова, 63)

**Аннотация.** С использованием метода планирования эксперимента на симплексе изучено поверхностное натяжение расплавов системы  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ . Исследован локальный участок указанной системы, охватывающий процессы производства ферросилиция, силикохрома, цементного клинкера, керамики, стекла, ситталов и др. Содержание оксидов в нем составляло, % (по массе): 9,8 – 52,0 CaO; 0 – 70,4  $\text{SiO}_2$ ; 0 – 51,5  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 0 – 20,0  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Создана математическая модель зависимости поверхностного натяжения от состава расплавов и построены диаграммы в виде сечений тетраэдра по  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Найдено, что в базовой для металлургии системе  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  расплавы с высоким значением поверхностного натяжения примыкают к бинарной стороне  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  в районе кристаллизации алюминатов кальция, имеющих малые размеры, высокой заряд и сильную по этой причине связь с объемом расплава. С вводом  $\text{SiO}_2$  поверхностное натяжение расплавов падает из-за образования крупных алюмосиликатных образований типа  $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]^{2-}$ , группировок  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$  ранкинита, кольцевого комплексного аниона  $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$  псевдоволластонита. Усложнение анионов за счет полимеризации ведет к падению поверхностного натяжения из-за уменьшения отношения заряда последних к радиусу и, следовательно, силы связи с катионами. Ввод борного ангидрида вызывает снижение поверхностного натяжения расплавов  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , что можно объяснить переходом бора при высоких температурах из четырех ( $\text{BO}_4^{5-}$ ) в трех ( $\text{BO}_3^{3-}$ ) координированное по кислороду состояние. Образовавшиеся плоские треугольники  $\text{BO}_3^{3-}$  или комплексы с их участием слабо связаны с объемом расплава, вытесняются на поверхность и снижают поверхностное натяжение. В наибольшей мере это сказывается на основных алюминатных расплавах, чем на кислых. Последнее объяснено близостью капиллярной активности бор- и кремнекислородных анионов. Экспериментально с применением метода лежащей капли изучены поверхностные явления между продуктами доменной плавки титаномагнетитовых железных руд. Отмечено, что самые высокие силы сцепления (работа адгезии) имеют место между шлаком и греналью (чугун с повышенным содержанием титана и кремния), что и является причиной потерь металла на выпуске со шлаками при переработке таких руд. Загруженный в доменную печь бор (в виде природных руд) в восстановительных условиях перераспределяется между чугуном, греналью и шлаком. Опытами установлено, что присутствие бора в последних на уровне микроконцентраций снижает работу адгезии с 688 до 436 МН/м (на 37 %). Промышленными опытами показано, что это способствовало снижению потерь ценного ванадийсодержащего чугуна со шлаками в 1,2 – 1,5 раза при одновременном улучшении показателей плавки.

**Ключевые слова:** бор, анионы, заряд, поверхностное натяжение, математическая модель, диаграммы

**Финансирование.** Работа выполнена при финансовой поддержке РК, проект AP05130325.

**Для цитирования:** Акбердин А.А., Ким А.С., Султангазиев Р.Б. Поверхностное натяжение расплавов системы  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 1. С. 38–45. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-1-38-45>

## SURFACE TENSION OF MELTS OF $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ SYSTEM

A. A. Akberdin, A. S. Kim, R. B. Sultangaziev

Abishev Chemical-Metallurgical Institute (63, Ermekova str., Karaganda 100009, Republic of Kazakhstan)

**Abstract.** Using the method of experiment planning by simplex, the surface tension of the melts of  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  system was researched. The local part of the system was explored which covered the process of ferrosilicon, silicochrome, cement clinker, ceramics, glass, and sittals production. The amount of oxides in it was (%): 9.8 – 52.0 CaO; 0 – 70.4  $\text{SiO}_2$ ; 0 – 51.5  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and 0 – 20  $\text{B}_2\text{O}_3$ . A mathematical model of surface tension dependence on the melts composition has been created and diagrams in the form of tetrahedron sections in  $\text{B}_2\text{O}_3$  have been constructed. It was found that, in the  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  system, which is basic for metallurgy, melts with a high surface tension adjoin the binary side of  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  in the area of calcium aluminates crystallization which have small sizes, high charge and due to this bond to melt volume. With the introduction of  $\text{SiO}_2$ ,  $\sigma$  of melts decreases due to the formation of large aluminosilicon formations of the  $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]^{2-}$  type, rankinite groups  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ , and ring complex  $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$  pseudo-wollastonite anion. The complication of anions due to polymerization leads to a drop of surface tension because of a decrease in charge ratio of the latter to the radius and, consequently, the strength of bond with cations. Boron anhydride injection causes a decrease in surface tension of melts  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  which can be explained by boron transition at high temperature from four oxygen-coordinated ( $\text{BO}_4^{5-}$ ) to three oxygen-coordinated state ( $\text{BO}_3^{3-}$ ). Formed flat triangles  $\text{BO}_3^{3-}$  or complexes with them are loosely related to the melt's volume, they are forced out to the surface and reduce surface tension. Mostly this affects the main aluminate melts, rather than acid ones. The latter can be explained by the closeness of the capillary activity of boron – and silicon-oxygen anions. The surface phenomena between the products of blast-furnace smelting of titanomagnetite iron ores have been studied experimentally using the method of lying drop. It was noted that the highest adhesion forces (work of adhesion) take place between slag

and grenal (cast iron with a high titanium and silicon content), which is the reason for the loss of metal at the outlet with slags during the processing of such ores. Boron loaded into the blast furnace (in the form of natural ores) is redistributed under reduction conditions between cast iron, grenal and slag. Experiments have shown that the presence of boron in slag at the level of microconcentrations reduces the work of adhesion from 688 to 436 MN/m (by 37 %). Industrial experiments have shown that this helped to reduce the loss of valuable vanadium-containing cast iron with slags by 1.2 – 1.5 times with a simultaneous improvement in smelting performance.

**Keywords:** boron, anions, charge, surface tension, mathematical model, diagram

**Funding.** The work was financially supported by the Republic of Kazakhstan, project AR05130325.

**For citation:** Akberdin A.A., Kim A.S., Sultangaziev R.B. Surface tension of melts of CaO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 1, pp. 38–45. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-1-38-45>

## ВВЕДЕНИЕ

Поверхностное натяжение – одна из важнейших характеристик вещества. Оно определяет капиллярное давление, краевой угол смачивания, адсорбцию, электрокапиллярный эффект, работу образования критического зародыша новой фазы, длину капиллярных волн на поверхности жидкости, упругость жидких пленок, охватывая как природные, так и технологические процессы.

Для расчета поверхностных свойств жидких металлов и сплавов предложено применять термодинамические теории поверхностного натяжения [1, 2]. Однако при использовании таких подходов исследователи сталкиваются с нехваткой необходимых термодинамических данных (молярный объем, активности, парциальные молярные площади компонентов). Для решения этой проблемы создаются различные базы данных термодинамических свойств веществ. Одна из них основана на результатах Европейской ассоциации ученых по термодинамическим свойствам веществ Scientific Group of Thermodata Europe (SGTE) [3 – 6].

Для расчета поверхностного натяжения предложено применять также теорию размерностей [7 – 11], но метод требует использования экспериментальных данных, что переводит его в разряд полуэмпирических и снижает точность. В работе [12] рекомендована формула для расчета поверхностного натяжения шлака

$$\sigma_{\text{ш}} = \sum N_i \sigma_i,$$

где  $\sigma_{\text{ш}}$  – поверхностное натяжение шлака, Н/м;  $N_i$  – мольная доля  $i$ -го компонента шлакового расплава;  $\sigma_i$  – коэффициент поверхностного натяжения  $i$ -го компонента шлакового расплава, Н/м.

Однако было установлено, что применение правила аддитивности часто дает отличные от экспериментальных данных результаты и поэтому предпочтительно воспользоваться опытными данными [13].

Целью данной работы являлось создание математической модели поверхностного натяжения расплавов системы CaO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на основании экспериментальных исследований и ее графической интерпретации в виде диаграмм. Интерес к этой системе обусловлен тем, что наличие бора в металлах, стеклах,

удобрениях, керамике, металлургических шлаках даже в малых дозах существенно улучшает их эксплуатационные характеристики [14 – 16].

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Для изучения поверхностного натяжения применяли метод максимального давления в газовом пузырьке [17]. В качестве рабочего газа использовали гелий высокой чистоты, который продували через молибденовый капилляр «ножовой» заточки внутренним диаметром 4 мм со скоростью 1 – 2 пузырька в минуту. Ошибка измерения не превышала  $\pm 1,5$  %. Температуру в рабочем пространстве печи фиксировали вольфрам-рениевой термопарой ВР-5/20, которую периодически проверяли по температурам плавления чистых металлов. Контролировали воспроизводимость опытов в каждой точке по данным не менее чем трех экспериментов через вычисление дисперсии и среднеквадратичной ошибки. При выходе последней за оцениваемые по математическим критериям пределы выявляли причины и замеры повторяли.

Опыты математически планировали. Использовали метод планирования на симплексе, позволяющий получать математические модели и строить диаграммы «состав – свойство» [18]. В этом методе вид аппроксимирующего полинома задается заранее, а степень полинома устанавливается в зависимости от ожидаемой сложности поверхности отклика. Для изучаемой четырехкомпонентной системы CaO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> выбран полином четвертой степени, что потребовало постановки 35 опытов в строго определенных точках симплекса (тетраэдра). Опыты проводили при 1873 К.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Матрица планирования эксперимента представлена в табл. 1. В ней даны составы всех 35 точек плана. Изучался локальный участок системы CaO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в графическом изображении представляющий тетраэдр с вершинами  $y_1$ ,  $y_2$ ,  $y_3$  и  $y_4$  (рис. 1, табл. 1). Первая вершина ( $y_1$ ) располагалась на бинарной стороне CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в точке кристаллизации двенадцатикальциевого семиалюмината ( $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ) с координатами, % (по массе): 48,48 CaO и 51,52 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вторая

Матрица планирования эксперимента для системы CaO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Table 1. Matrix of the experiment planning for CaO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system

Номер п/п	Состав шлага								Индекс шлага
	в кодовом масштабе, доли единиц				% (по массе)				
	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	x <sub>4</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
1	1	0	0	0	48,48	–	51,52	–	y <sub>1</sub>
2	0	1	0	0	52,00	48,00	–	–	y <sub>2</sub>
3	0	0	1	0	9,80	70,40	19,80	–	y <sub>3</sub>
4	0	0	0	1	30,40	33,60	16,00	20	y <sub>4</sub>
5	1/2	1/2	0	0	50,24	24,00	25,76	–	y <sub>12</sub>
6	1/2	0	1/2	0	29,14	35,20	35,66	–	y <sub>13</sub>
7	1/2	0	0	1/2	39,44	16,80	33,76	10	y <sub>14</sub>
8	0	1/2	1/2	0	30,90	59,20	9,90	–	y <sub>23</sub>
9	0	1/2	0	1/2	41,20	40,80	8,00	10	y <sub>24</sub>
10	0	0	1/2	1/2	20,10	52,00	17,90	10	y <sub>34</sub>
11	3/4	1/4	0	0	49,36	12,00	38,64	–	y <sub>112</sub>
12	3/4	0	1/4	0	38,81	17,60	43,59	–	y <sub>113</sub>
13	3/4	0	0	1/4	43,96	8,40	42,64	5	y <sub>114</sub>
14	0	3/4	1/4	0	41,45	53,60	4,95	–	y <sub>223</sub>
15	0	3/4	0	1/4	46,60	44,40	4,00	5	y <sub>224</sub>
16	0	0	3/4	1/4	14,95	61,20	18,85	5	y <sub>334</sub>
17	1/4	3/4	0	0	51,12	36,00	12,88	–	y <sub>1222</sub>
18	1/4	0	3/4	0	19,47	52,80	27,73	–	y <sub>1333</sub>
19	1/4	0	0	3/4	34,92	25,20	24,88	15	y <sub>1444</sub>
20	0	1/4	3/4	0	20,35	64,80	14,85	–	y <sub>2333</sub>
21	0	1/4	0	3/4	35,80	37,20	12,00	15	y <sub>2444</sub>
22	1/2	1/4	1/4	0	25,25	42,80	16,95	15	y <sub>3444</sub>
23	0	0	1/4	3/4	39,69	29,60	30,71	–	y <sub>1123</sub>
24	1/2	1/4	0	1/4	44,84	20,40	29,76	5	y <sub>1124</sub>
25	1/2	0	1/4	1/4	34,29	26,00	34,71	5	y <sub>1134</sub>
26	0	1/2	1/4	1/4	36,05	50,00	8,95	5	y <sub>2234</sub>
27	1/4	1/2	1/4	0	40,57	41,60	17,83	–	y <sub>1223</sub>
28	1/4	1/2	0	1/4	45,72	32,40	16,88	5	y <sub>1224</sub>
29	1/4	0	1/2	1/4	24,62	43,60	26,78	5	y <sub>1334</sub>
30	0	1/4	1/2	1/4	25,50	55,60	13,90	5	y <sub>2334</sub>
31	1/4	1/4	1/2	0	30,02	47,20	22,78	–	y <sub>1233</sub>
32	1/4	1/4	0	1/2	40,32	28,80	20,88	10	y <sub>1244</sub>
33	1/4	0	1/4	1/2	29,77	34,40	25,83	10	y <sub>1344</sub>
34	0	1/4	1/4	1/2	30,65	46,40	12,95	10	y <sub>2344</sub>
35	1/4	1/4	1/4	1/4	35,17	38,00	21,83	5	y <sub>1234</sub>

(y<sub>2</sub>) – на бинарной стороне CaO–SiO<sub>2</sub> между ранкинито-  
мом (3CaO·2SiO<sub>2</sub>) и псевдоволластонитом (αCaO·SiO<sub>2</sub>)  
с координатами, % (по массе): 52 CaO и 48 SiO<sub>2</sub>. Третья  
(y<sub>3</sub>) – в точке кристаллизации тройной эвтектики  
с координатами, % (по массе): 9,8 CaO, 19,8 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
и 70,4 SiO<sub>2</sub>. Четвертая (y<sub>4</sub>) находилась в объеме тетра-

эдра и содержала, % (по массе): 30,4 CaO, 33,6 SiO<sub>2</sub>,  
16 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 20 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В исследованной области содержание оксидов  
находилось в следующих пределах, % (по массе):  
9,8 – 52 CaO; 0 – 70,4 SiO<sub>2</sub>; 0 – 51,5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 0 – 20 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  
охватывая процессы производства ферросилиция, си-

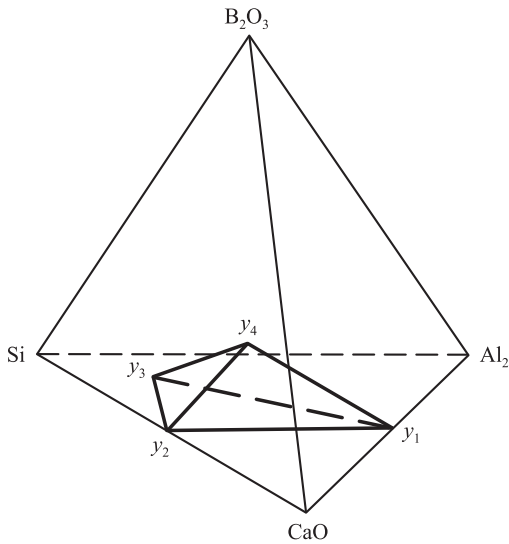


Рис. 1. Исследованный локальный симплекс  $y_1y_2y_3y_4$  в четверной системе CaO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Fig. 1. Investigated local simplex  $y_1y_2y_3y_4$  in the quaternary system CaO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

ликохрома, цементного клинкера, керамики, стекла, ситталов и т. д.

Опытные шлаки готовили из химически чистых реактивов после их прокалки и сплавления в нужных пропорциях. Применение метода планирования на симплексе требует приготовления проб, по химическому составу в точности соответствующих плану (см. табл. 1). Для снижения возможных ошибок при прокалке, сплавлении и взвешивании готовили шлаки только четырех вершин  $y_1, y_2, y_3$  и  $y_4$ . Остальные пробы получали встречной шихтовкой этих вершин, проверяя в последующем их химический состав.

Применение метода планирования на симплексе [18] позволило получить уравнение зависимости поверхностного натяжения ( $\sigma$ ) от состава расплавов следующего вида:

$$\begin{aligned} \sigma = & 603x_1 + 484x_2 + 370x_3 + 331x_4 + 34x_1x_2 + \\ & + 58x_1x_3 - 28x_1x_4 + 76x_2x_3 + 30x_2x_4 - 2x_3x_4 - \\ & - 98,7x_1x_2(x_1 - x_2) + 77,3x_1x_3(x_1 - x_3) - \\ & - 106,7x_1x_4(x_1 - x_4) - 160x_2x_3(x_2 - x_3) - \\ & - 184x_2x_4(x_2 - x_4) - 2,7x_3x_4(x_3 - x_4) + \\ & + 77,3x_1x_2(x_1 - x_2)^2 + 88x_1x_3(x_1 - x_3)^2 - \\ & - 442,7x_1x_4(x_1 - x_4)^2 - 16x_2x_3(x_2 - x_3)^2 + \\ & + 40x_2x_4(x_2 - x_4)^2 + 8x_3x_4(x_3 - x_4)^2 + 170,7x_2x_3 + \\ & + 1688x_1^2x_2x_3 - 4941,3x_1^2x_3x_4 + 760x_2^2x_3x_4 - \\ & - 253,3x_1x_2^2x_3 - 4250,7x_1x_2^2x_4 + 906,7x_1x_3^2x_4 + \\ & + 898,7x_2x_3^2x_4 - 200x_1x_2x_3^2 + 541,3x_1x_2x_4^2 + \\ & + 2488x_1x_3x_4^2 - 1498,7x_2x_3x_4^2 + 4330,7x_1x_2x_3x_4, \quad (1) \end{aligned}$$

где  $x_i$  – концентрация  $i$ -го псевдокомпонента в шлаке, доли единиц по табл. 1.

Пересчет состава шлака из координат псевдокомпонентов в массовые проценты производится по формулам:

$$\text{CaO} = 48,48x_1 + 52x_2 + 9,8x_3 + 30,4x_4; \quad (2)$$

$$\text{SiO}_2 = 48x_2 + 70,4x_3 + 33,6x_4; \quad (3)$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 51,52x_1 + 19,8x_3 + 16x_4; \quad (4)$$

$$\text{B}_2\text{O}_3 = 20x_4. \quad (5)$$

При нахождении  $\sigma$  по выражению (1) система уравнений (2) – (5) в общем виде решается относительно  $x_1, x_2, x_3$  и  $x_4$ :

$$\begin{aligned} x_1 = & -1,077 \cdot 10^{-2} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + 1,516 \cdot 10^{-2} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \\ & - 4,892 \cdot 10^{-3} \cdot \text{SiO}_2 + 4,516 \cdot 10^{-3} \cdot \text{CaO}; \quad (6) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} x_2 = & -1,686 \cdot 10^{-2} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 - 1,622 \cdot 10^{-2} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \\ & + 2,162 \cdot 10^{-3} \cdot \text{SiO}_2 + 1,723 \cdot 10^{-2} \cdot \text{CaO}; \quad (7) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} x_3 = & -1,237 \cdot 10^{-2} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + 1,106 \cdot 10^{-2} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \\ & + 1,273 \cdot 10^{-2} \cdot \text{SiO}_2 - 1,175 \cdot 10^{-2} \cdot \text{CaO}; \quad (8) \end{aligned}$$

$$x_4 = 5 \cdot 10^{-2} \cdot \text{B}_2\text{O}_3. \quad (9)$$

Зная химический состав (CaO, SiO<sub>2</sub> и др.) исследуемого шлака, можно найти значения  $x_1, x_2, x_3$  и  $x_4$  (уравнения (6) – (9)) и по уравнению (1) рассчитать значения поверхностного натяжения в любой точке исследуемого симплекса. Для удобства таких расчетов создана компьютерная программа.

С использованием программы построены диаграммы. Такой пример показан на рис. 2 в виде сечений по борному ангидриду. Анализ полученных данных проводился с использованием полученной авторами ранее диаграммы и математической модели фазового состава системы CaO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, позволяющей определять численные значения образующихся фаз [19].

Обычно изменение поверхностного натяжения связывают с энергией межионного взаимодействия. Так  $\sigma$  у Li<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub> больше, чем у Na<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub>, а у последнего выше, чем у K<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub>. В таком же порядке падает энергия связи анионов (SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)<sub>n</sub> с катионами лития, натрия и калия. На рис. 2, а изображена диаграмма поверхностного натяжения расплавов тройной системы CaO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Видно, что шлаки с наибольшими значениями  $\sigma$  примыкают к стороне CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Так, шлак 1 (см. табл. 1) по прямым измерениям имеет высокое поверхностное натяжение (603 МН/м). Он практически на 100 % состоит из 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, анионная часть которого представлена комплексом (AlO<sub>4</sub>)<sup>5-</sup> [20]. Он, имея высокий заряд и малый ионный радиус, прочно связан с катионом кальция, что обуславливает повышенное поверхностное натяжение.



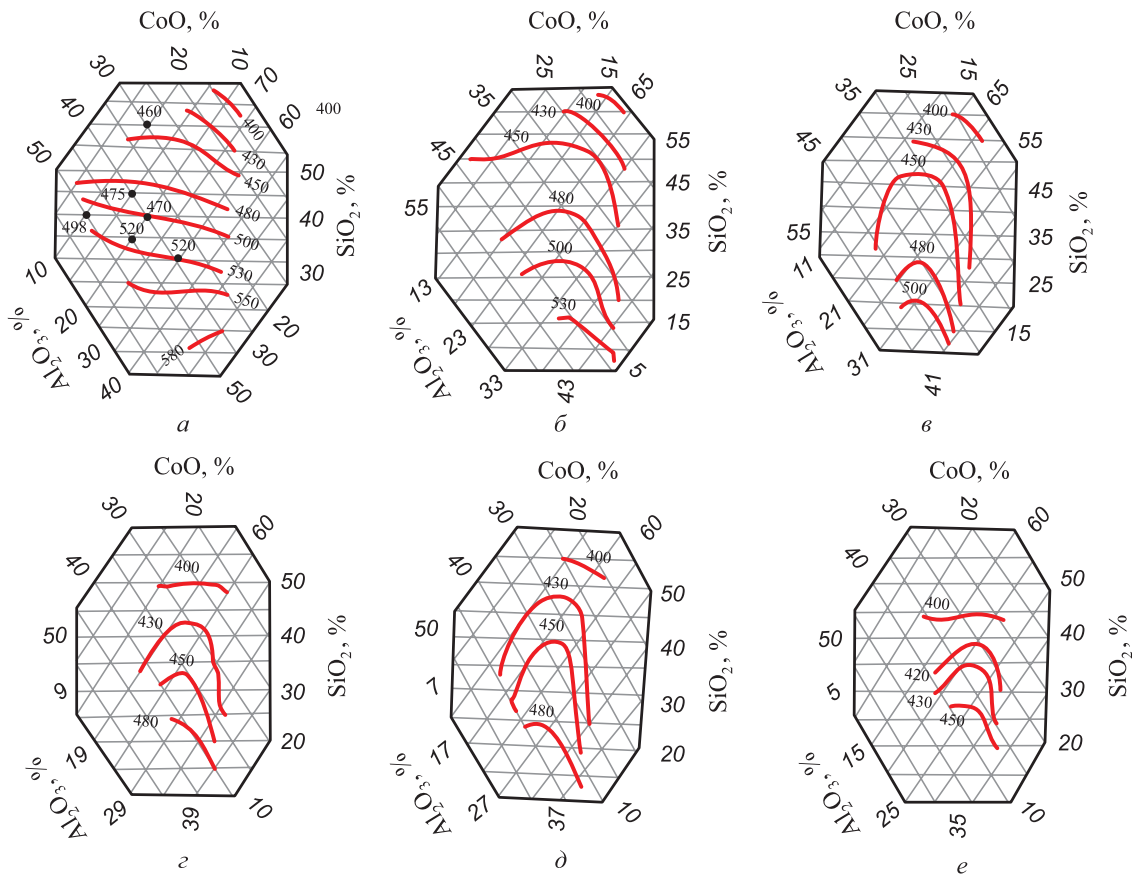


Рис. 2. Поверхностное натяжение расплавов системы  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$  с 0 (а), 2 (б), 4 (в), 6 (г), 8 (д), 10 (е) %  $\text{B}_2\text{O}_3$  при 1873 К (● – по данным работы [14])

Fig. 2. Surface tension of the melts of  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$  system with 0 (a), 2 (b), 4 (v), 6 (z), 8 (d) and 10 % of  $\text{B}_2\text{O}_3$  (e) at 1873 K (● – according to [14])

При неизменном наборе катионов усложнение анионов за счет полимеризации ведет к падению поверхностного натяжения из-за уменьшения отношения заряда последних к радиусу (обобщенного момента [17]) и, следовательно, силы связи с катионами. Так, присутствие в шлаке 2 группировок  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$  ранкинита, а также кольцевого комплексного аниона  $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$  псевдоволластонита приводит к падению  $\sigma$  до 484 МН/м. В шлаке 3 доминирующими фазами являются тридимит (48,64 %) и анортит (48,52 %), анионы которых связаны в трехмерный каркас и крупные алюмосиликатные образования  $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]^{2-}$  с низким отношением заряда к радиусу аниона. Вытеснение таких комплексов в поверхностный слой из-за слабой их связи с объемом расплава является причиной понижения  $\sigma$ . Поверхностное натяжение этого шлака составляет 370 МН/м. Полученные по системе  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  данные хорошо согласуются с имеющимися в литературе [20] (см. рис. 2).

Сведения о влиянии  $\text{B}_2\text{O}_3$  на поверхностные свойства силикатных расплавов малочисленны. Имеется в виду отсутствие систематизированных данных в виде, например, диаграмм или математических зависимостей. Однако известно, что борный ангидрид по сравнению с другими оксидами имеет аномально низкое поверх-

ностное натяжение [20] и должен снижать  $\sigma$  оксидных расплавов. Численную оценку этого можно сделать по уравнению (1) или по приведенным на рис. 2 диаграммам. По ним можно видеть, что ввод борного ангидрида вызывает снижение поверхностного натяжения оксидных расплавов системы  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ . Особо сильно это сказывается на основных алюминатных расплавах. Если в кислых расплавах ввод каждого 1 %  $\text{B}_2\text{O}_3$  вызывает падение  $\sigma$  на 5 – 7 МН/м, то в основных глиноземистых – на 20 – 30 МН/м. Слабое влияние  $\text{B}_2\text{O}_3$  на кислые расплавы объясняется близостью капиллярной активности бор- и кремнекислородных анионов. Подобно своему аналогу кремнию бор способен давать боркислородные комплексы типа  $(\text{B}_x\text{O}_y)^z-$ . При низких температурах он, как и кремний, является четырехкоординированным по кислороду ( $\text{BO}_4^{5-}$ ), но при высоких температурах его координация снижается до трех и простейшим анионом в этом случае является ( $\text{BO}_3^{3-}$ ). Он путем сочленения может давать сложные комплексы, например,  $\text{B}_{14}\text{O}_{26}^{10-}$ ,  $\text{B}_{11}\text{O}_{19}^{5-}$ ,  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ . Эти анионы, теряя связь с кремнекислородным комплексом из-за смены координации бора, вытесняются на поверхность расплава и снижают поверхностное натяжение. С вводом  $\text{B}_2\text{O}_3$  на диаграммах изменяется вид изолиний поверх-

ностного натяжения. Они приобретают экстремальный характер, усиливающийся с ростом количества B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что связано, видимо, с указанной выше перестройкой структуры расплава. Переломы на кривых в кислых расплавах отвечают большим, а в основных – меньшим весовым соотношениям CaO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При наличии в шлаках, например, 8 % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> это отношение находится в пределах 1,3 – 1,4.

В условиях восстановительной плавки бор может переходить в металл. Это меняет картину поверхностных явлений, позволяя через межфазные взаимодействия (металл – шлак) оказывать на протекающие здесь процессы более глубокое воздействие. Применительно, например, к работе адгезии ( $W_A$ ) появляется возможность воздействовать на ее величину не только изменением свойств шлака ( $\sigma_{ш}$ ), но и металла ( $\sigma_m$ ) и межфазного натяжения между ними ( $\sigma_{m-ш}$ ):  $W_A = \sigma_{ш} + \sigma_m - \sigma_{m-ш}$ . По имеющимся в литературе отдельным данным это влияние должно быть сильным. Так, ввод лишь 0,01 % бора в чистое железо снизило  $\sigma$  при 1823 – 1873 К на 450 – 470 МН/м [21]. Отмеченное может быть использовано для снижения потерь металла со шлаками в процессе плавки. Так, известны трудности получения чугуна в доменных печах из титаномагнетитовых железных руд [22]. Установлено, что в процессе плавки в доменной печи образуются неплавкие массы из

оксикарбонитридов титана, загромождающие горн и сужающие плавильное пространство. Удаление их загрузкой специальных промывочных флюсов приводит к потере производства и получению некондиционного металла. Исследованиями было также показано, что в выпущенном из доменной печи шлаке обнаруживаются многочисленные включения металла с повышенным содержанием титана и ванадия, которые, для отличия от обычного чугуна, назвали греналью. Поскольку шлак является отвальным, то содержащийся в нем металл, а значит и ценный ванадий, теряются. Высказано предположение, что причину надо искать в межфазных явлениях [23]. Однако сколько-нибудь систематических исследований поверхностных свойств металлов и шлаков доменной плавки титаномагнетитов не проводилось. Авторами были изучены поверхностные свойства чугуна, гренали, шлака (табл. 2) для оценки сил, действующих в них самих (когезия) и между продуктами плавки (адгезия). В качестве средства регулирования поверхностных свойств опробовали борный ангидрид (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Важным преимуществом бора для этих целей является его способность в восстановительных условиях доменной плавки перераспределяться между шлаком и металлом, оказывая одновременное влияние на их поверхностные свойства. Результаты исследований представлены в табл. 3, 4.

Таблица 2

**Химические составы продуктов доменной плавки титаномагнетитов на Нижнетагильском металлургическом комбинате**

*Table 2. Chemical compositions of the products of blast furnace smelting of titanomagnetites at the Nizhny Tagil Metallurgical Plant*

Материал	Химический состав натуральных продуктов плавки, % (по массе)					
	C	Si	P	Ti	S	V
Чугун	4,62	0,25	0,13	0,28	0,025	0,45
Греналь	4,70	0,34	0,14	0,65	0,043	0,60
Шлак	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	31,69	27,7	11,37	10,69	7,36	0,27

Таблица 3

**Поверхностные свойства системы чугун – шлак**

*Table 3. Surface properties of the cast iron – slag system*

Номер опыта	Содержание		Угол контакта, градус	Межфазное натяжение, МН/м	Работа адгезии, МН/м	Когезия шлака, МН/м	Когезия гренали, МН/м	Температура, К
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в шлаке, %	[B] в чугуне, %						
1	0	0	53°24'	763	560	790	1856	1773
2	0,21	0,0017	65°29'	823	504	840	1814	
3	0,50	0,0040	65°57'	810	485	804	1786	
4	2,00	0,0160	62°06'	780	532	874	1740	
5	4,00	0,0350	63°56'	793	524	856	1778	

**Поверхностные свойства системы греналь – шлак**

*Table 4. Surface properties of the grenal – slag system*

Номер опыта	Содержание		Угол контакта, градус	Межфазное натяжение, МН/м	Работа адгезии, МН/м	Когезия шлака, МН/м	Когезия гренали, МН/м	Температура, К
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в шлаке, %	[B] в гренали, %						
1	0	0	29°06'	417	688	790	1420	1773
2	0,21	0,0015	69°00'	674	436	840	1380	
3	0,50	0,0039	71°00'	701	413	804	1423	
4	2,00	0,0160	67°24'	685	456	874	1408	
5	4,00	0,0350	69°50'	663	446	856	1362	

Видно, что наименьшее межфазное натяжение (417 МН/м) и наибольшая работа адгезии (688 МН/м) имеют место в системе греналь – шлак. Причем работа адгезии достигает здесь 88 % от когезии шлака и 45 % когезии гренали. Отмеченное и является основной причиной высоких потерь металла на выпуске при плавке титаномагнетитов. Ввод бора в шихту и перераспределение его между продуктами плавки меняет картину поверхностных явлений. Причем наибольшее изменение происходит в системе греналь – шлак. Так, если при вводе в шлак 0,2 % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а в чугуна 0,0017 % бора работа адгезии падает на 10 % (с 550 до 504 МН/м), то при аналогичных концентрациях в системе греналь – шлак работа адгезии снижается на 37 % (с 688 до 436 МН/м), едва достигая 50 % когезии шлака.

**Выводы**

Результаты исследований показывают, что вводом бора в шихту можно в значительной мере устранить один из главных недостатков доменной плавки титаномагнетитов – высокие потери чугуна со шлаком. Причем для этого достаточно в последнем иметь не более 0,2 % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что обеспечит наличие в гренали 0,0015 – 0,0017 % бора.

Промышленный опыт подтвердил это. Загрузка в доменные печи борсодержащего агломерата позволила сократить потери ценного ванадийсодержащего чугуна со шлаками в 1,2 – 1,5 раза при одновременном улучшении показателей плавки [24].

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

**REFERENCES**

1. Попель С.И. Поверхностные явления в расплавах. М.: Металлургия, 1994. 440 с.
2. Арутюнян Н.А., Зайцев А.И., Шапошников Н.Г. Поверхностное натяжение расплавов CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO – SiO<sub>2</sub> и CaO – SiO<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Журнал физической химии. 2010. Т. 84. № 1. С. 11–17. <https://doi.org/10.1134/S0036024410010024>
3. Picha R., Vrestal J., Kroupa A. Prediction of alloy surface tension using a thermodynamic database // CALPHAD – Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. 2004. Vol. 28. No. 2. P. 141–146. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2004.06.002>
4. Bulter A.V. The thermodynamics of the surfaces of solutions // Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical & Engineering Sciences. 1932. Vol. 135. P. 348–375.
5. Yeum K.S., Speiser R., Poirier D.R. Estimation of the surface tensions of binary liquid alloys // Metallurgical Transactions B. 1989. Vol. 20. No. 5. P. 693–703. <https://doi.org/10.1007/BF02655927>
6. Tanaka T., Lida I. Application of a thermodynamic database to the calculation of surface tension for iron-base liquid alloys // Steel Research. 1994. Vol. 6. No. 1. P. 21–28. <https://doi.org/10.1002/srin.199400921>
7. Панфилович К.Б. Поверхностное натяжение жидких бинарных сплавов // Вестник Казан. технол. ун-та. 2006. № 4. С. 106–111.
8. Hultgren R., Desai P.T., Hawkins D.T. Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys. New York: American Society of Metals, 1973. 1275 p.
9. Панфилович К.Б. Тепловое излучение и поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов. Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2009. 256 с.

1. Popel' S.I. *Surface Phenomena in Melts*. Moscow: Metallurgiya, 1994, 440 p. (In Russ.).
2. Arutyunyan N.A., Zaitsev A.I., Shaposhnikov N.G. Surface tension of CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO–SiO<sub>2</sub>, and CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> melts. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2010, vol. 84, no. 1, pp. 7–12. <https://doi.org/10.1134/S0036024410010024>.
3. Picha R., Vrestal J., Kroupa A. Prediction of alloy surface tension using a thermodynamic database. *CALPHAD – Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. 2004, vol. 28, no. 2, pp. 141–146. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2004.06.002>
4. Bulter A.V. The thermodynamics of the surfaces of solutions. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical & Engineering Sciences*. 1932, vol. 135, pp. 348–375.
5. Yeum K.S., Speiser R., Poirier D.R. Estimation of the surface tensions of binary liquid alloys. *Metallurgical Transactions B*. 1989, vol. 20, no. 5, pp. 693–703. <https://doi.org/10.1007/BF02655927>
6. Tanaka T., Lida I. Application of a thermodynamic database to the calculation of surface tension for iron-base liquid alloys. *Steel Research*. 1994, vol. 6, no. 1, pp. 21–28. <https://doi.org/10.1002/srin.199400921>
7. Panfilovich K.B. Surface tension of liquid binary alloys. *Vestnik KTU*. 2006, no 4, pp. 106–111. (In Russ.).
8. Hultgren R., Desai P.T., Hawkins D.T. *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*. New York: American Society of Metals, 1973, 1275 p.
9. Panfilovich K.B. *Thermal Radiation and Surface Tension of Liquid Metals and Alloys*. Kazan: KSTU, 2009, 256 p. (In Russ.).

10. Siegel R., Howell J.R. *Thermal Radiation Heat Transfer*. New York: McGraw-Hill Book Company, 1972. 934 p.
11. Sprow F.B., Prausnitz J. M. Surface tensions of simple liquid mixtures // *Transactions of the Faraday Society*. 1966. Vol. 62. No. 5. P. 1105–1111.
12. Nakashima K. Interfacial properties of liquid iron alloys and liquid slags relating to iron and steel-making processes // *ISIJ International*. 1992. Vol. 32. No. 1. P. 11–18. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.32.11>
13. Макуров С.Л. Исследование поверхностного натяжения шлакообразующих смесей для кристаллизатора МНЛЗ // *Вісник Приазовського державного технічного університету: зб. наук. праць*. 2007. Вип. 17. С. 46–49.
14. Tkachev I.V., Plyshevskii Yu.S. *Technology of Boron Inorganic Compounds*. Leningrad: Khimiya, 1983. 208 p.
15. Лякишев И.П., Плинер Ю.Л., Лаппо С.И. Борсодержащие стали и сплавы. М.: *Металлургия*, 1986. 192 с.
16. Чурюмов А.Ю., Хомутов М.Г., Царьков А.А., Поздняков А.В., Солонин А.Н., Муханов Е.Л. Структура и свойства борсодержащей стали при комнатной и повышенных температурах // *Металлург*. 2014. № 11. С. 70–73. <https://doi.org/10.1007/s11015-015-0029-1>
17. Семенченко В.К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. М.: Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1957. 492 с.
18. Планирование эксперимента при исследовании физико-химических свойств металлургических шлаков / А.А. Акбердин, В.А. Ким, Э.И. Николай, И.С. Куликов. Алма-Ата: Наука, 1989. 116 с.
19. Назаров Б.К., Акбердин А.А. Расчет равновесного фазового состава в системе B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CaO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Известия АН СССР. Металлы*. 1987. № 4. С. 220–222.
20. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. Киев: Наукова Думка, 1970. 544 с.
21. Атлас шлаков. Справочное издание / пер. с нем. М.: *Металлургия*, 1985. 205 с.
22. Маняк Н.М., Огуллана О.А., Долженкова Е.Ф. Поверхностное натяжение расплавов железо-бор // *Известия вузов. Черная металлургия*. 1986. № 8. С. 147–148.
23. Новиков В.С., Шаврин С.В., Фофанов А.А. Выплавка ванадиевого чугуна в доменных печах большого объема. В кн.: *Производство легированных чугунов и сталей* // Науч. тр. УралНИИЧМ. Свердловск, 1982. С. 5–17.
24. Акбердин А.А., Ким А.С. Резервы доменного процесса для производства высококачественного стального проката. В кн.: *Тр. Междунар. науч.-практ. конф. «Научно-технический прогресс в металлургии», посвященной 60-летию г. Темиртау*, 2005, 29–30 сентября. Темиртау, 2005. С. 148–156.
10. Siegel R., Howell J.R. *Thermal Radiation Heat Transfer*. New York: McGraw-Hill Book Company, 1972, 934 p.
11. Sprow F.B., Prausnitz J.M. Surface tensions of simple liquid mixtures. *Transactions of the Faraday Society*. 1966, vol. 62, no. 5, pp. 1105–1111.
12. Nakashima K. Interfacial properties of liquid iron alloys and liquid slags relating to iron and steel-making processes. *ISIJ International*. 1992, vol. 32, no. 1, pp. 11–18. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.32.11>
13. Makurov S.L. Study of surface tension of slag-forming mixtures for continuous casting mold. *Visnik Priazovskogo derzhavnogo tekhnichnogo universitetu: zb. nauk. prats'*. 2007, vol. 17, pp. 46–49. (In Russ.).
14. Tkachev I.V., Plyshevskii Yu.S. *Technology of Boron Inorganic Compounds*. Leningrad: Khimiya, 1983, 208 p. (In Russ.).
15. Lyakishev I.P., Pliner Yu.L., Lappo S.I. *Boron-Containing Steels and Alloys*. Moscow: Metallurgiya, 1986, 192 p.
16. Churyumov A.Yu., Khomutov M.G., Tsar'kov A.A., Pozdnyakov A.V., Solonin A.N., Mukhanov E.L. Boron-containing steel structure and properties at room and elevated temperature. *Metallurgist*. 2015, vol. 58, no. 11-12, pp. 992–997. <https://doi.org/10.1007/s11015-015-0029-1>
17. Semenchenko V.K. *Surface Phenomena in Metals and Alloys*. Moscow: Gosudarstvennoe izdatel'stvo tekhniko-teoreticheskoi literatury, 1957, 492 p. (In Russ.).
18. Akberdin A.A., Kim V.A., Nikolai E.I., Kulikov I.S. *Planirovanie eksperimenta pri issledovanii fiziko-khimicheskikh svoystv metallurgicheskikh shlakov*. Alma-Ata: Nauka, 1989, 116 p. (In Russ.).
19. Nazarov B.K., Akberdin A.A. Calculation of the equilibrium phase composition in the B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CaO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. *Russian metallurgy. Metally*. 1987, no 4. pp. 221–223.
20. Berezhnoi A.S. *Multicomponent Oxide Systems*. Kiev: Naukova dumka, 1970, 544 p. (In Russ.).
21. *Schlackenatlas*. Verein Deutscher Eisenhüttenleute. Verlag Stahleisen, 1981, 282 p. (Russ. ed.: *Atlas shlakov. Sprav.* Moscow: Metallurgiya, 1985, 208 p.)
22. Manyak N.M., Ogunlana O.A., Dolzhenkova E.F. Surface tension of iron-boron melts. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1986, no. 8, pp. 147–148. (In Russ.).
23. Novikov V.S., Shavrin S.V., Fofanov A.A. Smelting of vanadium cast iron in large blast furnaces. In: *Production of Alloyed Cast Iron and Steel: Scientific Papers of UralNIChM. Sverdlovsk*, 1982, pp. 5–17. (In Russ.).
24. Akberdin A.A., Kim A.S. Reserves of the blast furnace process for production of high-quality rolled steel. In: *Transactions of Int. Sci. and Pract. Conf. "Scientific and Technical Progress in Metallurgy"*, September 29-30, 2005, Temirtau. Temirtau: 2005, pp. 148–156. (In Russ.).

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

## INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

**Александр Абдуллоевич Акбердин**, д.т.н, профессор, заведующий лабораторией «Бор», Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева

**Александр Сергеевич Ким**, д.т.н, главный научный сотрудник лаборатории «Бор», Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева

**Руслан Бауыржанович Султангазиев**, PhD, старший научный сотрудник лаборатории «Бор» Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева

**E-mail:** sulrus83@mail.ru

**ORCID:** 0000-0002-3928-486X

**Aleksandr A. Akberdin**, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Head of the Laboratory "Boron", Abishev Chemical-Metallurgical Institute

**Aleksandr S. Kim**, Dr. Sci. (Eng.), Chief Researcher of the Laboratory "Boron", Abishev Chemical-Metallurgical Institute

**Ruslan B. Sultangaziev**, PhD, Senior Researcher of the Laboratory "Boron", Abishev Chemical-Metallurgical Institute

**E-mail:** sulrus83@mail.ru

**ORCID:** 0000-0002-3928-486X

Поступила в редакцию 10.03.2020

После доработки 22.05.2020

Принята к публикации 25.12.2020

Received 10.03.2020

Revised 22.05.2020

Accepted 25.12.2020