

02.00.04.12)
В. 995
L

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
—
УРАЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
—
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ

На правах рукописи

ВЯТКИН Герман Платонович

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ИОННЫХ РАСПЛАВОВ (ГАЛОГЕНИДЫ
И ОКСИДЫ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ)

Специальность № 02.00.04 —
Физическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Свердловск
1977

Работа выполнена в институте металлургии УНЦ АН СССР и в Челябинском политехническом институте имени Ленинского комсомола.

Научные консультанты:

член-корреспондент АН СССР, доктор технических наук ВАТОЛИН Н.А.,
доктор химических наук, профессор УХОВ В.Ф.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор ИЛЮЩЕНКО Н.Г.,
доктор химических наук, профессор МАНАКОВ А.И.,
доктор физико-математических наук, профессор ХАРЬКОВ Е.И.

Ведущее предприятие:

Институт общей и неорганической химии АН УССР

Автореферат разослан " ____ " _____ 1977г.

Защита состоится " ____ " _____ 1977г. в _____

на заседании специализированного Совета Д 002.01.01 по защите докторских диссертаций при институте металлургии УНЦ АН СССР.

Отзывы в двух экземплярах, заверенные печатью, просим присылать по адресу: 620056, г.Свердловск, К-66, ул.С.Ковалевской, 20. Учёному секретарю Совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке УНЦ АН СССР.

Учёный секретарь Совета
кандидат технических наук



З.А. ПАСТУХОВ

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

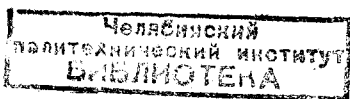
Актуальность темы. В последние десятилетия статистическая физика достигла больших успехов в развитии теории жидкого состояния. Появилась возможность перейти от таких объектов исследования, как жидкий аргон, к более сложным.

Наряду с этим стали широко применяться прямые экспериментальные методы изучения строения высокотемпературных расплавов. Это позволило глубже проникнуть в строение жидких металлов. Попытки теоретического описания металлических расплавов оказались успешными. В связи с этим указанные методы получили в последние годы широкое распространение.

В области теоретического описания ионных расплавов сделано значительно меньше, что объясняется более сложным строением этих жидкостей и их недостаточной изученностью дифракционными методами.

Применение в последние годы тех или иных потенциалов (Тоси и Фума, Стиллинджер) нужно рассматривать как первые попытки. Важным направлением является расчет потенциалов межчастичного взаимодействия из экспериментально полученных или теоретически рассчитанных структурных факторов. Такие потенциалы позволят на основе теории Н.Н.Боголюбова или других приближенных методов вычислить свойства расплавов.

Несмотря на интенсивное развитие последовательная статистическая теория жидкостей стоит еще перед многими трудностями математического характера. Поэтому до сих пор приходится пользоваться различными модельными теориями. Большое распространение, особенно в металлургических расчетах, получила теория регуляр-



ных растворов, являющаяся скорее полуэмпирической концепцией, чем физической моделью. Другие, физически более обоснованные модели, не всегда достаточно развиты и нередко не могут быть использованы в существующем виде для вычисления свойств даже бинарных ионных расплавов.

В последнее время с развитием вычислительной техники появилась возможность проведения машинного эксперимента. Методом молекулярной динамики можно рассчитать скорости и траектории всех частиц определенного объема жидкости (определяемого вычислительными возможностями электронной машины) и находить среднее значение характеристик системы.

Наряду с развитием теоретических методов актуальным остается и физико-химическое исследование ионных расплавов, в частности, построение зависимостей "состав-свойство" и сопоставление их с диаграммами состояния. Изучение многокомпонентных систем кроме информации, позволяющей судить о строении расплавов, позволяет давать рекомендации по улучшению технологий ряда производств. Особенно актуальным в настоящее время является изучение оксидно-фторидных ионных расплавов ввиду их широкого применения в новых развивающихся металлургических и других процессах. Трудности и малая изученность таких расплавов определяется их летучестью. В связи с этим отсутствуют диаграммы состояния таких систем, а методы их построения не разработаны.

Изложенное определило направление и объекты нашего исследования. В работе проведено:

- вычисление потенциалов межчастичного взаимодействия из экспериментальных и расчетных структурных факторов;

- вычисление потенциалов парного взаимодействия типа Стиллинджера;
- применение ряда модельных теорий к бинарным ионным расплавам;
- использование метода молекулярной динамики для ионных расплавов;
- изучение физико-химических свойств бинарных оксидно-фторидных расплавов и тройной системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$.

Высказан ряд рекомендаций по улучшению технологии электрошлаковой разливки, электрошлакового переплава и разливки стали в изложницы под слоем шлака.

Научная новизна. Впервые из рентгеноструктурных данных для солей вычислены потенциалы по методам Боголюбова-Борна-Грина, Перкуса-Йевики и гиперсетевому. С помощью этих потенциалов рассчитаны мольные объемы и свободная поверхностная энергия унарных ионных расплавов. Также впервые вычислены потенциалы Стиллинджера для галогенидов щелочных и окислов щелочноземельных и некоторых других металлов.

На основе потенциала Стиллинджера развиты ячеечный метод и теория значащих структур. С их помощью вычислены свойства бинарных ионных расплавов.

Впервые для расплава хлористого калия использован метод молекулярной динамики. Этим методом на основе потенциалов Стиллинджера вычислены коэффициенты самодиффузии ионов. Получены траектории движения частиц, определены парциальные и общая функции радиального распределения.

Изучалась совокупность свойств (электропроводность, вязкость, свободная поверхностная энергия, молярные объемы) шести бинарных оксидно-фторидных систем. Ранее такого комплексного исследования этих систем не проводилось.

Впервые всесторонне изучены свойства тройной системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$. Показано, что эта система относится к взаимным необратимым с летучими компонентами. Предложен метод построения диаграмм таких систем и их применения. Диаграмма использована для анализа найденных зависимостей "состав-свойство". На основе изучения тройной системы предложены составы шлаков, которые могут быть использованы в промышленности. Два предложенных состава признаны изобретениями.

Практическая ценность работы. Результаты, полученные в работе, использованы для совершенствования технологии разливки металла трубной заготовки, электрошлаковой разливки и электрошлакового переплава. Они могут быть также применены:

- 1) для расчета термодинамических свойств унарных и бинарных ионных расплавов;
- 2) для изучения строения ионных расплавов методом молекулярной динамики;
- 3) для изучения многокомпонентных взаимных необратимых систем с летучими компонентами;
- 4) для совершенствования технологии процессов с использованием ионных расплавов с летучими компонентами.

Апробация работы. Содержание работы докладывалось на:

I. Всесоюзной конференции по современным проблемам электрометаллургии стали, Челябинск, 1971.

2. Второй Всесоюзной конференции по современным проблемам электрометаллургии стали, Челябинск, 1974.

3. Всесоюзной конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов, Свердловск, 1974.

4. Шестой Всесоюзной конференции по поверхностным явлениям в расплавах, Тбилиси, 1974.

5. Второй Всесоюзной конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов, Свердловск, 1976.

6. Научный Совет "Физико-химические основы металлургических процессов" АН СССР. Семинар по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов, Нальчик, 1973.

7. Научный Совет "Физико-химические основы металлургических процессов" АН СССР. Семинар по применению результатов физико-химических исследований для разработки новых металлургических технологий, Челябинск, 1975.

8. Всесоюзный семинар в области теории и эксперимента бинарных и многокомпонентных смесей, Краснодар, 1976.

9. Всесоюзный семинар по ионно-электронным проводникам и их применению в металлургии и других отраслях промышленности, Киев, 1977.

Публикация результатов работы. По материалам выполненного исследования опубликовано 30 статей и сообщений в трудах Всесоюзных конференций, получено авторское свидетельство и положительное решение о выдаче авторского свидетельства.

Объем работы. Диссертация содержит 303 страницы машинописного текста, включая 192 страницы текста, 33 таблицы, 79 рисунков и 424 библиографические ссылки и состоит из введения, шести глав и заключения.

В главе первой обсуждаются возможности использования аналитических и экспериментальных методов для изучения строения, расчета и измерения свойств ионных расплавов.

Глава вторая посвящена расчету различными методами потенциалов межчастичного взаимодействия и на основе их свойств расплавов.

В третьей и четвертой главах развиваются имеющиеся модельные теории и методы для расплавов солей и окислов.

Пятая и шестая главы посвящены обсуждению результатов физико-химического анализа бинарных оксиднофторидных систем и тройной системы

МЕТОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ ИОННЫХ РАСПЛАВОВ

В настоящее время существуют два вида статистических теорий жидкого состояния:

- а) теория, построенная на изучении радиальной функции распределения;
- б) теории решеточные или свободного объема (модельные).

Последние нашли наибольшее применение при описании многокомпонентных систем и для упрощенных расчетов свойств. Они позволяют получить качественные, а иногда и количественные характеристики расплавов и будут использоваться в практике, пока не развита количественная теория, основанная на радиальной функции распределения.

Интересные перспективы в изучении расплавов открываются в связи с применением машинных методов. В частности, метод молекулярной динамики позволяет создать модель расплава и расчи-

тать его свойства и структуру. Необходимый для моделирования потенциал межчастичного взаимодействия обычно оценивают методами статистической физики.

Несмотря на повышенное внимание к жидкому состоянию модельные методы для ионных расплавов разработаны недостаточно, особенно более обоснованные - ячеечный, значащих структур, машинные. Для дальнейшего развития теории ионных расплавов необходимо вычисление потенциалов межчастичного взаимодействия и применение их для расчета свойств и структуры расплавов модельными методами.

Статистическим методом, не использующим априорных структурных представлений, является формализм коррелятивных функций. С их помощью без вычисления конфигурационного интеграла можно получить наиболее полную информацию о свойствах системы. Этот метод развит лишь для однородных жидкостей, обладающих парным и центральным взаимодействием, а для расчетов свойств ионных расплавов не использовался.

Важную роль в построении теории играют многоплановые исследования структуры и структурно-чувствительных свойств расплавов.

Одной из важнейших проблем физико-химического анализа является вопрос о связи между свойствами расплава и видом диаграммы состояния. Проведенный обзор литературы по этому вопросу показывает, что экспериментальных результатов в этом направлении получено недостаточно, к тому же имеющиеся работы выполнены, как правило, по отдельным свойствам и практически отсутствуют исследования, посвященные изучению комплекса структурно-чувствительных свойств. В зависимости от характера приближения

можно получить более общую или более детальную картину структуры. Работ, посвященных прямому определению структуры ионных расплавов, например, рентгенографическим методом, очень мало, а получаемые результаты неоднозначны.

В нашей работе для проведения физико-химического анализа использованы большинство из существующих методов такие, как: дифференциально-термический анализ (ДТА), весовой, электродвижущих сил (ЭДС), электропроводность, вязкость, плотность, межфазное натяжение. В качестве объектов исследования выбраны системы $\text{FeO} - \text{SiO}_2$, $\text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} - \text{CaF}_2$, $\text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, отличающиеся различным характером взаимодействия компонентов: одни из них близки к идеальным, другие характеризуются существенным упорядочением расположения частиц. Экспериментально найденные свойства были использованы также для сопоставления с данными, полученными методами статистической термодинамики.

Методами физико-химического анализа было исследовано строение недостаточно изученной тройной системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$, образованной выше упомянутыми бинарными системами и отличающаяся существенной летучестью компонентов. Помимо чисто научного интереса эта система находит большое практическое применение в металлургии электрошлакового переплава, плазменно-шлакового переплава, доменном производстве, в процессах непрерывной разливки стали, при сварке металлов, стекольном производстве, производстве алюминия.

Теоретические расчеты тройных систем в настоящее время вряд ли осуществимы, изучение их может быть осуществлено пока

что главным образом методами физико-химического анализа. Чтобы уменьшить произвол в интерпретации этих данных в структурном отношении, необходимо проводить исследование многих свойств в широком интервале температуры и состава.

В связи со сложностью рассматриваемых объектов и различным уровнем развития используемых разделов теории и методов эксперимента в работе рассматривается широкий спектр ионных расплавов:

- а) галогениды щелочных металлов и их бинарные смеси;
- б) окислы щелочноземельных металлов и их бинарные смеси;
- в) тройная система $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$, широко используемая

в практике.

ПОТЕНЦИАЛЫ МЕЖЧАСТИЧНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ИОННЫХ РАСПЛАВАХ

Макроскопические свойства ионных расплавов можно рассчитать на основе статистических методов. Для этого необходимо знать силы межионного взаимодействия. При этом можно в качестве первого приближения использовать классические методы, вводя определенные поправки. Статистическая теория простых жидкостей, основанная на применении конфигурационного интеграла, достаточно разработана.

Для вычисления потенциала межмолекулярного взаимодействия используются феноменологические представления о притяжении частиц на больших и об отталкивании их на достаточно малых расстояниях. Это потенциалы жестких сфер, потенциал Леннарда-Джонса, псевдопотенциалы, Тоси и Фуми.

Стиллингджер, применив теорию квантовомеханических возмущений, обосновал выбор составляющих потенциала межионного взаимодействия в расплавленных солях. Преобразовав этот потенциал к виду, удобному для вычислений, можно записать

$$\varphi_{ij}(r) = A_{ij} R^{-12} - B_{ij} R^{-6} - C_{ij} R^{-4} + E_{ij} R^{-1}, \quad (I)$$

где $R = r_1 r_2^{-1}$ и $r = r_1 + r_2$ - сумма радиусов взаимодействующих ионов. Значения для A и B получены из условий экстремальности потенциала $\frac{d\varphi(r)}{dr} = 0$ при $r = r_0$ и равенства $\varphi_{r=r_0} = \varepsilon$. Уравнения для C и E заимствованы у Стиллингджера:

$$A = - \left\{ \left(\frac{z_1 z_2 e^2}{r_0^2} \frac{2[(z_1 e)^2 \alpha_2 + (z_2 e)^2 \alpha_1]}{r_0^3} + \frac{6}{r_0} \left(\frac{2[(z_1 e)^2 \alpha_2 + (z_2 e)^2 \alpha_1]}{r_0^4} - \frac{z_1 z_2 e^2}{r_0} + \varepsilon \right) \right) \frac{6}{r_0^{13}} \right\};$$

$$B = \left(\frac{z_1 z_2 e^2}{r_0^2} \frac{2[(z_1 e)^2 \alpha_2 + (z_2 e)^2 \alpha_1]}{r_0^3} + \frac{12A}{r_0^{12}} \right) \frac{6}{r_0^7};$$

$$C = 2[(z_1 e)^2 \alpha_2 + (z_2 e)^2 \alpha_1];$$

$$E = z_1 z_2 e^2.$$

Здесь z_1, z_2 - заряд ионов; α_1, α_2 - их поляризуемость; ε - энергия решетки, отнесенная к одной связи.

По уравнению (I) были рассчитаны парные межионные потенциалы фторидов, хлоридов, бромидов и иодидов щелочных металлов и оксидов щелочноземельных и некоторых других металлов. На основе потенциала Стиллингджера была предложена модель полуэмпирического экранированного потенциала.

Вычисление экранированного потенциала осуществляется на основе известных законов электростатического распределения.

Термодинамические свойства и потенциал взаимодействия частиц могут быть вычислены методом коррелятивных функций на основе статистической теории жидкости. В литературе этот метод принято называть теорией Боголюбова-Борна-Грина (ББГ).

Наибольшее практическое применение получила бинарная коррелятивная функция.

$$F_2(\tau_1, \tau_2) = V^2 \int \int_{V, V} D_N(\tau_1, \dots, \tau_N) dV_3 \dots dV_N. \quad (2)$$

При этом предполагается, что потенциальная энергия системы аддитивно складывается из энергии парного взаимодействия. Теория ББГ связывает радиальную функцию распределения $g(\tau)$ и потенциал межчастичного взаимодействия $\varphi(\tau)$. Боголюбов Н.Н. получил цепочку интегро-дифференциальных уравнений, позволяющий теоретически определить все N коррелятивные функции. Однако общий метод решения не разработан. Поэтому решение проводят в суперпозиционном приближении, выражая трехчастичную функцию через двухчастичную.

Для определения $\varphi(\tau)$ пользовались методом совместного решения линейных уравнений используя экспериментальные значения $g(\tau)$, считая, в соответствии со Стиллинджером, что она практически совпадает со средней функцией радиального распределения и бинарной корреляционной функцией.

В этом случае вычисляемый потенциал можно, как это делает Кирквуд, интерпретировать как потенциал средней силы.

Решение вылось на ЭЕМ БЭСМ-6. Значения ρ получены из рентгеноструктурного анализа. Для расчетов брали расплавленный

KCl при температуре 1173^oK с атомной плотностью $\rho = 0,023 \text{ \AA}^{-3}$, ZnCl₂ при 650^oK с $\rho = 0,011 \text{ \AA}^{-3}$, для которых величина $S(\kappa)$ была найдена дифракционным методом в лаборатории фазового состава института металлургии УНЦ АН СССР Э.А.Пастуховым; CaF₂ при 1791^oK с $\rho = 0,068 \text{ \AA}^{-3}$, структурный фактор которого был вычислен в приближении четвертого вириального коэффициента, и LiCl при 910^oK с $\rho = 0,021 \text{ \AA}^{-3}$ со значением $S(\kappa)$ взятым из литературы.

Расчет свойств расплавов по другим теориям, кроме БЕГ, позволил бы оценить приближение этого метода. В связи с этим были использованы два известных приближения, полученные для классической жидкости - гиперсетевой метод (ГС) и метод Перкуса-Йеви-ка (ПЙ), основанных на применении прямой коррелятивной функции $f(z)$ Орнштейна-Цернике.

Уравнение Перкуса-Йеви-ка, выраженное через радиальную функцию распределения, имеет вид:

$$\varphi(z) = \kappa T \ln \left[1 - \frac{f(z)}{g(z)} \right]. \quad (3)$$

Выражение для потенциала в гиперцепном приближении можно представить в виде:

$$\varphi(z) = -\kappa T [g(z) - f(z) - \ln g(z) - 1]. \quad (4)$$

Радиальную функцию распределения $g(z)$ определяли с помощью обратного преобразования Фурье

$$g(z) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho_0} \int_0^{\infty} [S(k) - 1] \frac{\sin kz}{z} k dk. \quad (5)$$

Прямую коррелятивную функцию Орнштейна-Цернике находили из выражения

$$f(z) = \frac{1}{2\pi^2 \rho z} \int_0^{\infty} \frac{S(k) - 1}{S(k)} k \sin kz dz. \quad (6)$$

По найденным потенциалам межчастичного взаимодействия вычисляли по методу коррелятивных функций мольный объем V и свободную поверхностную энергию σ :

$$V = \frac{2}{3kT} \int_0^{\infty} \frac{\partial \varphi(z)}{\partial z} g(z) z^3 dz, \quad (7)$$

$$\sigma = \frac{\pi}{8} d_0^2 \int_0^{\infty} \frac{\partial \varphi(z)}{\partial z} g(z) z^4 dz. \quad (8)$$

Полученные величины сведены в таблицы, из которых видно, что применение теории ПИИ дает лучшие результаты, что, вероятно, связано не с какими-то структурными особенностями расплавов, а с большей реалистичностью потенциала ПИИ, его однотипностью для многих расплавов. Для всех применяемых потенциалов сходимость опытных и расчетных значений σ и V лучше для KCl , чем для других солей. Это можно объяснить тем, что структура KCl ближе к структуре простых жидкостей, чем CaF_2 , $LiCl$, $ZnCl_2$.

019525 7

Таблица 1
Мольные объемы расплавленных солей, см³/моль

Соль	T°K	Опыт	ББГ	ПЙ	ГС
KCl	1173	51,55	76,8	53,3	42,7
LiCl	910	28,45	32,15	28,7	27,3
ZnCl ₂	650	27,08	30,6	27,6	25,7
CaF ₂	1791	15,71	18,7	16,1	15,1

Таблица 2
Свободная поверхностная энергия расплавленных солей, эрг/см²

Соль	T°K	Опыт	ББГ	ПЙ	ГС
KCl	1173	96,70	131,9	97,8	79,6
LiCl	910	127,2	143,7	128,4	122,2
ZnCl ₂	650	53,5	58,3	54,6	50,3
CaF ₂	1791	270,0	395,6	298,0	290,8

При отсутствии данных рентгеноструктурного анализа расплавленных окислов можно пользоваться для оценки функции радиального распределения самой простейшей формой $\psi(r)$, отвечающей модели жестких сфер. Это допустимо, если учесть, что $g(r)$ мало чувствительна к виду потенциала взаимодействия. В этом случае структурный фактор в уравнении (7) равен:

$$S(\kappa) = [1 - \rho_0 c(\kappa)]^{-1}, \quad (9)$$

где $c(\kappa)$ преобразование прямой коррелятивной функции

$$c(\kappa) = -4\pi D_c^3 \int_0^1 s^2 \frac{\sin(\kappa s)}{\kappa s} (\alpha + \beta s + \gamma s^2) ds. \quad (10)$$

Здесь D_c - диаметр жесткой сферы, равный $0,5(\tau_1 + \tau_2)$;

$s = r/D_c$, α , β , γ - функции плотности упаковки.

Результаты вычислений по формулам (9) и (10), приведенные в таблицах 3 и 4, завышены по сравнению с экспериментальными.

РАЗВИТИЕ НЕКОТОРЫХ МОДЕЛЬНЫХ ТЕОРИЙ ПРИМЕНительно К ИОННЫМ РАСПЛАВАМ

Ячеечный метод. Используя полученный потенциал Стиллинджера и приближения, принятые в ячейном методе, можно рассчитать конфигурационный интеграл

$$Q_N = \int_V \dots \int_V \exp\left(-\frac{U(\tau)}{kT}\right) d\tau. \quad (11)$$

Нами в рамках ячейного метода выведены уравнения состояния с потенциалом Стиллинджера. Для расплава, имеющего три и больше типов ионов в случае хаотического распределения частиц, энергия определенной конфигурации U смеси двух типов молекул с общим ионом может быть заменена средней энергией \bar{U} . Для вычисления последней допускается, что энергия системы может быть выражена в виде суммы взаимодействия пар ионов

Таблица 3

Сопоставление опытных и расчетных значений молярных
объемов ($\text{см}^3/\text{моль}$)

Соль	$T_{\text{ок}}$	$V_{\text{расч}}$	$V_{\text{эксп}}$	Соль	$T_{\text{ок}}$	$V_{\text{расч}}$	$V_{\text{эксп}}$	Соль	$T_{\text{ок}}$	$V_{\text{расч}}$	$V_{\text{эксп}}$
KCl	1110	53,20	50,04	LiF	1150	14,80	14,46	LiBr	850	36,10	34,58
NaCl	1110	39,90	37,74	NaF	1300	23,15	21,50	NaBr	1050	46,08	44,41
LiCl	900	29,94	28,37	KF	1150	33,23	30,62	KBr	1050	58,5	56,90
CsCl	950	63,28	61,06	RbF	1050	34,10	-	RbBr	1000	64,94	62,01
ZnCl ₂	600	27,42	26,89	CsF	1000	43,61	41,99	CsBr	950	72,77	69,04
LiJ	750	45,54	43,15	CsJ	900	84,45	81,88	MgO	2850	18,63	16,93
NaJ	950	58,10	55,00	P ₂ O	1400	17,05	15,50	CaO	2600	21,53	19,58
KJ	1000	72,76	69,07	Al ₂ O ₃	2350	34,72	33,94	CaF ₂	1700	16,89	15,53
RbJ	950	77,31	74,17	SiO ₂	2000	32,08	29,17				
				BeO	2550	14,64	13,56				

Таблица 4
Сопоставление опытных и расчетных значений свободной
поверхностной энергии (эрг/см²)

СОЛЬ	T _{OK}	σ _{расч}	σ _{эсп.}	СОЛЬ	T _{OK}	σ _{расч}	σ _{эсп.}	СОЛЬ	T _{OK}	σ _{расч}	σ _{эсп.}
KCl	1110	103,1	96,0	LiF	1150	238,9	232,9	LiBr	850	140,2	-
NaCl	1110	120,0	111,4	NaF	1300	188,3	183,0	NaBr	1050	109,1	101,9
LiCl	900	131,9	127,9	KF	1150	143,2	141,1	KBr	1050	90,5	86,3
CsCl	950	92,69	88,3	RbF	1050	131,8	126,8	RbBr	1000	90,0	85,7
ZnCl ₂	600	54,5	53,7	CsF	1000	108,9	103,8	MgO	2850	650,7	600,0
CsBr	950	88,1	81,1	CsJ	900	78,4	74,7	CaO	2600	580,0	520,0
LiJ	750	110,7	-	FeO	1400	710,3	-	CaF ₂	1850	319,0	270,0
NaJ	950	101,7	97,1	Al ₂ O ₃	2350	578,2	566,8				
KJ	1000	79,1	75,5	SiO ₂	2000	498,7	-				
RbJ	950	81,7	79,3	BeO	2550	431,5	400,0				

$$\bar{v} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j (X_A^2 U_{AA} + X_B^2 U_{BB} + 2X_A X_B U_{AB}) + \sum \sum U_c. \quad (12)$$

Здесь i и j - катионные ячейки.

Полный учет всех типов взаимодействий в системе представляет существенную трудность, поэтому при расчете конфигурационного интеграла считали, что потенциальная энергия находится с помощью выражения:

$$U = X_1 N A_{11} + X_2 N A_{22} + 2 X_1 X_2 N A_{12}, \quad (13)$$

где $A_{11} = U_{Ac} + U_{AA} + U_{cc}'$,

$$A_{22} = U_{Bc} + U_{BB} + U_{cc}''$$

$$A_{12} = U_{AB} + U_{Ac}' + U_{Bc}'' + U_{cc}'''$$

В общем виде конфигурационный интеграл для системы ионов можно записать в виде

$$Q = e^{\frac{\sum_{i=1}^k \omega_i(\phi)}{k k T}} \left(\sum_{i=1}^k \iiint_V e^{-\frac{\Psi_i(\tau)}{k T}} d\tau \right), \quad (14)$$

в нем $\Psi_i(\tau)$ - конфигурационная внутриячеечная сумма; $\omega(\phi)$ - потенциальная энергия в центре ячейки. Уравнение состояния для такой системы запишется

$$k \sum_{i=1}^k \left\{ \frac{z_i X_i}{k T} \left[A' \left(1 + 2 \frac{g_i^l}{g_i^o} \right) \sum_{i=1}^k X_i \beta_i^4 \varepsilon_i + B' \left(1 + 2 \frac{g_i^m}{g_i^o} \right) \sum_{i=1}^k X_i \beta_i^2 \varepsilon_i + C' \left(1 + 2 \frac{g_i^k}{g_i^o} \right) \sum_{i=1}^k X_i \beta_i^{4/3} \varepsilon_i + E' \left(1 + 2 \frac{g_i^h}{g_i^o} \right) \sum_{i=1}^k X_i \beta_i^{1/3} \varepsilon_i \right] \right\} + 1 = 0. \quad (15)$$

Здесь g_{li} , g_{mi} , g_{ki} , g_{ii} - выражения, появившиеся вследствие интегрирования по объему; g_i^0 - интегральная часть конфигурационной внутриячеечной суммы; $\beta_i = V_i/V$; ϵ_i - энергия решетки, отнесенная к одной связи; V_i - парциальные мольные объемы компонентов; V - мольный объем смеси. Величины A^i , B^i , C^i , E^i , учитывающие влияние соседних координационных сфер, рассчитывались по Мелвин-Хьюзу.

С помощью найденных соотношений были вычислены мольные объемы ряда бинарных смесей, приведенные в таблице 5.

В целом рассчитанные значения не слишком отклоняются от экспериментально найденных. Расхождения обусловлены, вероятно, недостаточностью ячеечной модели. В этой связи следует также отметить, что наименьшее расхождение (до 8%) имеет место для смесей, не склонных к комплексообразованию ($KCl - NaCl$, $KF - NaF$, $CaF_2 - CaO$), а наибольшее - для силикатов и алюмосиликатов, где вероятно появление комплексов.

Теория значащих структур. предполагает наличие частиц, объединенных в квазикристаллическую решетку, и частиц, подобно молекулам газа движущихся в междоузлиях этой решетки. Доля "твердоподобных" частиц равна V_s/V , а "газоподобных" - $(V-V_s)/V$, где V_s - объем твердого тела при плавлении; V - объем смеси.

Для расчета свойств расплавленных солей применяли следующее выражение для конфигурационного интеграла

$$Q = \frac{N!}{N_1! \dots N_n!} \prod_{i=1}^n \left\{ e^{-\frac{\epsilon_{ci}}{kT}} \left(\frac{T}{Q}\right)^3 (1+n_i e^{-\frac{\epsilon_{ci}}{kT}}) J_i(T) N_i \frac{V_s}{V} \right. \\ \left. \cdot \left[\left(\frac{2\pi m_i kT}{h^2}\right)^{3/2} \frac{(V-V_s)}{V} J_i(T) \right]^{N_i} \frac{V-V_s}{V} \left[\frac{N_i(V-V_s)}{V} ! \right]^{-1} \right\}. \quad (16)$$

Таблица 5

Результаты расчета мольных объемов бинарных систем

KCl - NaCl (1173°K)			KF - NaF (1273°K)			LiCl - CsCl (973°K)		
KCl, % мол	V _{расч} , см ³ /моль	V _{эксп} , см ³ /моль	KF, % мол	V _{расч} , см ³ /моль	V _{эксп} , см ³ /моль	CsCl, % мол	V _{расч} , см ³ /моль	V _{эксп} , см ³ /моль
0	38,89	39,05	0	21,49	21,7	0	31,69	28,55
25,0	42,56	42,36	30	27,18	26,91	7,75	35,52	31,42
50,0	45,41	45,46	100	31,91	32,1	25,19	42,62	37,23
75,0	48,82	48,44				43,03	46,70	41,37
100,0	51,37	51,49				100,0	65,75	59,83

CaF ₂ - CaO (1873°K)			CaF ₂ - Al ₂ O ₃ (1873°K)			CaO - Al ₂ O ₃ (1973°K)		
CaO, % мол	V _{расч} , см ³ /моль	V _{эксп} , см ³ /моль	Al ₂ O ₃ , % мол	V _{расч} , см ³ /моль	V _{эксп} , см ³ /моль	Al ₂ O ₃ , % мол	V _{расч} , см ³ /моль	V _{эксп} , см ³ /моль
5	31,0	30,7	5	33,0	31,7	40	29,1	27,4
10	30,6	30,1	15	33,3	32,7	45	29,2	26,7
15	30,0	29,7	25	33,6	32,3	50	29,6	27,8
20	29,7	29,1	35	33,4	32,4	55	30,9	29,3
25	29,4	28,5	45	33,2	32,6	60	31,7	30,2
30	28,9	28,1						
35	28,6	27,4						

FeO - SiO ₂			FeO - Al ₂ O ₃			Al ₂ O ₃ - SiO ₂		
SiO ₂ , % мол	V _{расч} , см ³ /моль	V _{эксп} , см ³ /моль	Al ₂ O ₃ , % мол	V _{расч} , см ³ /моль	V _{эксп} , см ³ /моль	Al ₂ O ₃ , % мол	V _{расч} , см ³ /моль	V _{эксп} , см ³ /моль
5	17,1	15,9	5	19,9	17,7	5	31,9	27,7
15	18,4	17,2	15	21,4	20,0	10	31,3	28,1
25	19,9	18,5	25	23,6	22,0	15	31,6	28,5
35	21,1	19,9	35	25,4	24,0	20	31,9	28,9
45	22,5	21,4	45	26,8	25,6	25	32,6	29,1

Здесь $E_{ei} = \frac{z_i N_i}{2} [(X_A^2 U_{AA} + X_B^2 U_{BB} + 2X_A X_B U_{AB}) + X_C (U_{CC} + U_{CA} + U_{BC})]$

- энергия решетки системы из N частиц

$$n_i = \frac{n(V - V_s)}{V_s}; \quad n = \frac{z V_s}{V_m} = 5,3571; \quad \varepsilon_{ei} = \alpha E_{ei} \frac{V_s}{V - V_s};$$

$$\alpha = \frac{n-1}{z} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{V_m - V_s}{V_m} \cdot \frac{V_m - V_s}{V_s} = 0,00466; \quad \Theta = \frac{h}{2\pi k} \left(\frac{k_f \cdot z}{m_i} \right)^{\frac{1}{2}};$$

$$V_s = \sqrt{2} N (\tau_a + \tau_k)^3,$$

где V_m - объем расплава при температуре плавления; z - координационное число; Θ и k_f - характеристическая температура и частота; m - масса частицы; τ_a и τ_k - радиусы аниона и катиона; k - постоянная Больцмана. Входящие в формулу для энергии частиц величины X_A , X_B , X_C являются мольными долями катионов первого и второго компонентов и общего аниона соответственно. Величины U_{AA} , U_{BB} , U_{AB} , U_{AC} , U_{CC} , U_{BC} - потенциальные энергии взаимодействия соответственно катионов первого и второго компонентов, катионов обоих компонентов между собой, анион-катионного и катион-катионного обоих компонентов.

Используя потенциал Стиллинджера в случае пренебрежимо малых давлений, получим уравнение для определения мольных объемов системы

$$\sum_{i=1}^n \left\{ N_i / \sqrt{V - V_s} / \sqrt{V(V - V_s)} - N_i V_s [E_{ei} / RT + 3 \ln T / \Theta_i + \ln (1 + n_k e^{-\varepsilon_{ei} / RT})] / \sqrt{V^2 + N_i V_s} \left[\frac{3}{2} \ln (2 \pi m_i k T / h^2) + \ln (V - V_s) / \sqrt{V} \right] \sqrt{V^2} \right\} = 0. \quad (17)$$

Решая последнее методом итераций на ЭВМ БЭСМ-6, получили значения мольных объемов, согласующиеся с экспериментальными (таблица 6). С увеличением температуры расчетные значения значительно превышают экспериментальные. Завышение объясняется, вероятно, тем, что в теории преувеличивается роль "газоподобных" частиц.

Хотя вычисленные значения мольных объемов при температурах, не сильно отличающихся от температуры плавления, близки к оптимальным, однако, расчет величин V для бинарных систем по этой теории дает удовлетворительные результаты только для ионных расплавов, не склонных к комплексообразованию.

Метод молекулярной динамики (МД) представляет собой совокупность алгоритмов интегрирования уравнений движения системы частиц и вычисления функций динамических переменных с помощью ЭВМ. Метод МД уменьшает число допущений при нахождении уравнения состояния по сравнению с обычными аналитическими методами, однако, он ограничен числом частиц. Усреднение динамических переменных по времени дает возможность определить физико-химические свойства вещества, его структуру, траектории движения отдельных частиц. Отпадает необходимость расчета интеграла состояний.

Точность расчета определяется формой потенциала межчастичного взаимодействия и числом частиц. Моделирование проводилось на ЭВМ БЭСМ-6. Исследовалась система из 216 частиц. Для интегрирования использовалась итерационная конечно-разностная схема Эйлера. Один шаг моделирования заключается в интегрировании уравнения движения всех 216 частиц с учетом потенциала межчастичного взаимодействия. После переадресации координат, скоростей и ускорений управление передается на начало нового шага. Для усредне-

Таблица 6

Результаты расчета мольных объемов бинарных расплавов

KCl - NaCl (1150°K)			KCl - ZnCl ₂ (1200°K)			FeO - SiO ₂ (1873°K)			FeO - Al ₂ O ₃ (1973°K)		
% мол	V _{расч} , см ³ /моль	V _{эксп} , см ³ /моль	% мол	V _{расч} , см ³ /моль	V _{эксп} , см ³ /моль	% мол	V _{расч} , см ³ /моль	V _{эксп} , см ³ /моль	% мол	V _{расч} , см ³ /моль	V _{эксп} , см ³ /моль
10	48,55	49,68	10	46,12	47,36	5	15,7	15,9	5	17,5	17,7
20	47,33	48,48	20	42,44	43,65	15	16,9	17,2	15	18,8	20,0
30	46,13	47,07	30	38,76	39,88	25	17,9	18,5	25	21,4	22,0
40	44,92	46,10	40	35,08	36,13	35	18,6	19,9	35	23,6	24,0
50	43,71	44,90	50	31,40	32,37	45	20,7	21,4	45	25,2	25,6
60	42,61	43,77	60	27,80	28,61						
70	41,52	42,64	70	24,36	24,95						
80	40,43	41,54	80	20,84	21,39						
90	39,34	40,37	90	17,32	17,83						

CaF ₂ - CaO (1873°K)			CaF ₂ - Al ₂ O ₃ (1873°K)			CaO - Al ₂ O ₃ (1973°K)			Al ₂ O ₃ - SiO ₂ (2073°K)		
% мол	V _{расч} , см ³ /моль	V _{эксп} , см ³ /моль	% мол	V _{расч} , см ³ /моль	V _{эксп} , см ³ /моль	% мол	V _{расч} , см ³ /моль	V _{эксп} , см ³ /моль	% мол	V _{расч} , см ³ /моль	V _{эксп} , см ³ /моль
5	30,5	30,7	5	34,5	31,7	40	26,0	27,4	5	27,5	27,7
10	29,4	30,1	15	35,0	32,7	45	27,3	26,7	10	28,1	28,1
15	29,0	29,7	25	35,5	32,3	50	27,6	27,8	15	28,5	28,5
20	28,7	29,1	35	36,0	32,4	55	28,9	29,3	20	29,0	28,9
25	28,3	28,5	45	36,5	32,6	60	29,8	30,2	25	29,4	29,1
30	28,0	28,1									
35	27,6	27,4									

ния времени необходимо длительное моделирование. Моделируемые макроскопические свойства являются средними по времени от вычисляемых микроскопических величин. Усреднение начинается после приведения системы в равновесное состояние и проводилось по 1200 временным шагам.

Методом МД вычисляли теоретическую функцию радиального распределения (РФР) для расплава KCl при $T_0 = 1173^{0K}$.^{*} Вычисление проводилось с различными потенциалами, описанными ранее. Полученные РФР сопоставимы с экспериментальными. Сравнение величин максимумов РФР экспериментальной и рассчитанной по потенциалу Стиллинджера в области двух первых координационных сфер свидетельствует, что вычисленная величина ближнего порядка завышена. Начиная с расстояния 5 \AA , кривая РФР в большей степени отличается от опытной. Применение потенциала ПИ дает лучшие результаты.

Метод МД позволяет рассчитать парциальные функции $g(r)$ в расплаве. Сравнение полученных парциальных РФР для ионов калия и хлора в расплаве KCl указывает на их малую различимость.

Нами вычислялась приведенная автокорреляционная функция скоростей (ПАФС). По парциальным ПАФС ионов калия и хлора были вычислены коэффициенты самодиффузии D . Они оказались равными $D_{Ca}^{K^+} = 0,97 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{сек}$; $D_{Ca}^{Cl^-} = 0,87 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{сек}$;

$D_{Ca}^{Cl^-} = 0,87 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{сек}$ и $D_{Ca}^{K^+} = 0,64 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{сек}$. Эти значения не слишком отличаются от соответствующих экспериментальных величин, полученных Бокрисом: $D^{K^+} = 0,72 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{сек}$;
 $D^{Cl^-} = 0,65 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{сек}$.

^{*} Метод МД использован для расчета свойств расплава KCl также в работе Забонжи и Рамена, опубликованной одновременно с нами.

Молекулярно-динамическое моделирование дает информацию о движении ионов в расплаве. Полученные траектории движения частиц, "усредненных" для обоих вариантов, существенно не различаются. Они совершают преимущественно небольшие колебания около узлов квазирешетки.

МЕТОДИКИ, ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИОННЫХ РАСПЛАВОВ

В нашем исследовании были использованы известные методы изучения ионных расплавов. Однако в связи с некоторыми особенностями изучаемых бинарных и тройной оксидно-фторидной систем пришлось приспособливать к конкретным объектам. Особенность применения методик связана с рядом трудностей изучения оксидно-фторидных систем:

1. Интенсивное испарение фторидов при высоких температурах.
2. Гидратация фторидов.
3. Взаимодействие фторидов с кислородом атмосферы и материалом тигля.
4. Взаимодействие фторидов с компонентами расплава с образованием летучих соединений.

Для избежания гидролиза фторидов, взаимодействия с кислородом атмосферы и гидратации соединений исследования проводили в атмосфере инертного газа (аргон, гелий), работали с прокаленными исходными компонентами. Для предотвращения взаимодействия расплава с материалом тигля был использован (где это возможно) капельный метод исследования. В таком виде были осуществлены весовой и дифференциально-термический анализ. В случае исполь-

зования тиглей их стенки защищали обмазками или другими способами, предохраняющими от взаимодействия с расплавом. Использование капельного метода позволило проводить запись кривых охлаждения ДТА с высокими скоростями без переохлаждения расплава и проводить исследования в условиях летучести компонентов.

Для измерений вязкости использован вискозиметр Лескова-Шевченко, усовершенствованный в институте металлургии УНЦ АН СССР.

Электропроводность изучалась методом вольтметра-амперметра, отличающийся простотой конструкции, обеспечивающий хорошую воспроизводимость и достаточную точность измерений.

Поверхностное натяжение измерялось методом максимального давления в газовом пузырьке. Метод удобен тем, что позволил параллельно определить плотность расплавов.

Для измерения межфазного натяжения удобен предложенный Попелем С.И. и др. метод с использованием огнеупорной подкладки, имеющий чашечку для металла и наружную кольцевую канавку для шлака. Этот метод и был применен в нашем исследовании.

Использованный метод капельного переплава металла в шлаковом расплаве позволил судить о рафинирующей способности последнего.

Предложенный Явойским В.И. с сотрудниками и Аверинным В.В. с сотрудниками и впервые примененный нами метод отношений ЭДС позволил определить активность кислорода в металле под шлаками разного состава. Относительная погрешность определения активности кислорода указанным образом при температурах 1600-1650°C составила ~ 5%.

В качестве нагревательных приборов служили печи сопротивления с графитовыми и вольфрамовыми нагревателями. Шлаки подвергались химическому, петрографическому и рентгенофазовому анализу стандартными методами.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РЯДА БИНАРНЫХ СИСТЕМ

Методами, указанными выше, исследовали свойства расплавов бинарных систем $\text{CaO} - \text{CaF}_2$, $\text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{FeO} - \text{SiO}_2$, $\text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Измерялись электропроводность, вязкость, плотность (молярные объемы) и поверхностное натяжение. Имеющиеся в литературе данные для некоторых из этих систем, в ряде случаев противоречивые, посвящены измерению отдельных свойств. Исследования проводились чаще всего в небольшом диапазоне составов или для расплавов определенного состава. Комплексных измерений свойств в широком диапазоне составов, позволяющих судить о структуре, для этих систем не проводилось.

Электропроводность системы $\text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ измерялась нами при температурах до 1800°C (таблица 7). Подобные данные отсутствуют в литературе. Характерных точек, отвечающих эвтектике с 5% Al_2O_3 или конгруэнтно плавящемуся соединению $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, не обнаружено. Сходная картина наблюдается в системе $\text{FeO} - \text{SiO}_2$ (таблица 8) как по нашим, так и по литературным данным. Измерения свидетельствуют, что катионы железа испытывают большие затруднения при движении в силикатном расплаве, нежели в алюмокислородном, что обусловлено образованием кремнекислородных комплексов более прочных, чем алюмокислородные.

Таблица 7

Химический состав, электропроводность, вязкость, свободная поверхностная энергия, молярные объемы расплавов системы FeO-Al₂O₃

№ ш/п	Хим. состав, масс. %		κ, Ом ⁻¹ см ⁻¹				η, 10 Н·с/м ²				σ, мДж/м ²		V, см ³ /моль	
	FeO	Al ₂ O ₃	1500	1600	1700	1800	1500	1600	1700	1800	1700	1800	1700	1800
1.	96,8	3,2	0,25	0,20	0,20	0,20	140	180	220	260	590	590	17,1	17,1
2.	94,7	5,3	0,30	0,25	0,20	0,20	95	130	150	180	592	592	17,7	17,7
3.	90,1	9,9	0,35	0,25	0,20	0,20	70	84	100	120	598	598	18,7	18,7
4.	88,0	12,0	0,50	0,25	0,20	0,20	45	55	65	77	594	594	19,4	19,4
5.	81,9	18,1	0,80	0,55	0,30	0,20	32	40	50	58	595	595	20,7	20,7
6.	75,0	25,0	-	0,80	0,40	0,30	17	21	25	29	600	600	22,0	22,0
7.	70,1	29,9	-	1,20	0,60	0,35	7,0	8,4	10	11,5	604	604	23,0	23,0
8.	64,2	35,8	-	-	0,80	0,35	4,1	5,0	6	7,0	600	600	24,1	24,1
9.	60,3	39,7	-	-	1,30	0,50	2,1	2,5	3	3,5	610	610	24,9	24,9
10.	55,0	45,0	-	-	1,75	0,65	1,7	2,0	2,5	3,0				
11.	50,0	50,0	-	-	-	1,0	1,4	1,8	2,0	2,5				
12.	45,0	55,0	-	-	-	1,6	1,2	1,4	1,7	2,0				
13.	40,0	60,0	-	-	-	4,0	0,9	1,1	1,3	1,5				
14.	35,0	65,0	-	-	-	4,0	1,4	1,8	2,0	2,5				

Таблица 8

Химический состав, электропроводность, вязкость, свободная поверхностная энергия, молярные объемы расплавов системы FeO-SiO₂

№ п/п	Хим. состав, масс. %		κ, см ⁻¹ см ⁻¹		ρ, Юн.с/м ²		σ, мДж/м ²		V, см ³ /моль	
	FeO	SiO ₂	1500	1600	1500	1600	1600	1600	1600	1600
1.	96,5	3,5	0,05	0,05	150	165	575	15,7		
2.	94,0	6,0	0,005	0,05	98	105	560	16,1		
3.	87,7	12,3	0,10	0,08	47	55	528	16,6		
4.	85,0	15,0	0,10	0,10	24	30	509	17,2		
5.	81,0	19,0	0,20	0,15	15	20	486	17,8		
6.	74,0	26,0	0,20	0,20	4,5	8	468	18,6		
7.	65,9	34,1	0,35	0,30	3,0	5	432	19,7		
8.	59,8	40,2	0,45	0,40	2,0	3	407	20,6		
9.	56,7	43,3	0,6	0,50	1,5	2	390	21,0		

Электропроводность расплавов $Al_2O_3 - SiO_2$ очень мала и повышается с содержанием глинозема (таблица 9).

В системе $CaF_2 - Al_2O_3$ при 4,5% Al_2O_3 на изотерме обнаружен небольшой максимум, соответствующий эвтектике на построенной нами диаграмме. Такой же максимум обнаружен на изотерме проводимости расплавов $CaF_2 - CaO$ (таблицы I0, II), соответствующий эвтектике. Увеличение электропроводности связано видимо в обоих случаях с увеличением числа анионных вакансий.

Измерена электропроводность системы $CaO - Al_2O_3$ (таблица I2). В области составов, отвечающих эвтектикам и соединению $Ca_{12}Al_7$, наблюдается пониженная проводимость, что соответствует наименьшей возможной концентрации свободных катионов.

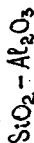
Вязкость. Формы изотерм вязкости зависят от энергии взаимодействия и жесткости связи частиц расплава и их изменения с составом. Они классифицированы, в основном, на примере солевых расплавов.

Наши измерения в эвтектической области системы $FeO - Al_2O_3$ и химического соединения $FeO \cdot SiO_2$ в системе $FeO - SiO_2$ не выявили характерных точек на изотермах. Низкие значения вязкости и малые энергии активации вязкого течения (10-14 ккал/моль) позволяют предположить небольшие размеры единиц течения.

Не выявлено особых точек на изотерме вязкости расплавов $Al_2O_3 - SiO_2$, хотя резкое падение энергии активации для составов, содержащих около 40% Al_2O_3 , позволяет предположить, что с этого концентрационного порога трехмерная сетка разрывается на дискретные анионные группировки.

Таблица 9

Химический состав, электропроводность, вязкость, свободная
поверхностная энергия, молярные объемы расплавов системы



№ п/п	Хим. состав, масс. %		α , $\text{см}^{-1}\text{с}^{-1}$		η , 10^4 н.с./м^2		σ , мДж/м^2		V , $\text{см}^3/\text{моль}$	
	SiO_2	Al_2O_3	1700	1800	1700	1800	1800	1800	1800	1800
1.	93,1	2,9	69	38	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	404	27,6		
2.	94,9	5,1	50	30	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$1,75 \cdot 10^{-3}$	406	27,7		
3.	91,8	8,2	40	25	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	412	28,0		
4.	89,9	10,1	36	22,5	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	409	28,1		
5.	87,0	13,0	34	18,0	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	414	28,3		
6.	84,8	15,2	30	15,2	$0,7 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	412	28,5		
7.	79,7	20,3	52	13,4	$8 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-4}$	423	28,9		
8.	75,2	24,8	90	12,0	$7 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	424	29,1		
9.	72,5	27,5			$7 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	430	29,5		

Таблица 10

Химический состав, электропроводность, вязкость, свободная поверхностная энергия, молярные объемы расплавов системы $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

№ п/п	Хим. состав, масс. %		α , $\text{см}^{-1}\text{см}^{-1}$						ρ , $10^4 \text{ Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$			σ , $\text{мДж}/\text{м}^2$		V , $\text{см}^3/\text{моль}$
	CaF_2	Al_2O_3	1500	1600	1700	1800	1500	1600	1700	1800	1600	1600	1600	1600
1.	100	0	0,8	0,2	0,2	0,2	4,9	5,3	5,9	6,5	270	31,4		
2.	97	3	0,5	0,15	0,1	0,05	5,3	5,6	6,2	7,0	280	31,6		
3.	94	6	0,55	0,30	0,1	0,05	5,2	5,5	6,0	6,6	282	31,8		
4.	30	70	1,7	0,40	0,2	0,1	4,2	4,5	5,0	5,6	288	32,1		
5.	80	20		0,45	0,3	0,2		2,6	2,9	3,5	290	32,3		
6.	70	30		0,60	0,35	0,25		2,0	2,5	3,1	302	32,4		
7.	60	40		1,60	0,4	0,3		1,4	2,0	2,5	310	32,5		
8.	50	50		3,0	0,60	0,40		1,1	1,8	2,2	316	32,6		
9.	40	60			1,1	0,5		1,0	1,4	2,0	325			
10.	30	70												
11.	20	80												

Таблица II

Химический состав, электропроводность, вязкость, свободная поверхностная энергия, молярные объемы расплавов системы $\text{CaF}_2\text{-CaO}$

№ п/п	Хим. состав, масс. %		$\lambda, \text{см}^{-1}\text{см}^{-1}$				$\eta, 10 \text{ н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$				$\sigma, \text{мДж}/\text{м}^2$		$V, \text{см}^3/\text{моль}$	
	CaF_2	CaO	1500	1600	1700	1800	1500	1600	1700	1800	1600	1800	1600	1600
1.	100	0	0,8	0,2	0,2	0,2	4,9	5,3	5,9	6,5	270	31,1	31,1	
2.	95	5	0,7	0,2	0,25	0,15	5,1	5,5	6,1	6,7	272	30,7	30,7	
3.	90	10	0,4	0,2	0,1	0,05	5,3	5,7	6,3	6,9	280	30,1	30,1	
4.	85	15	0,3	0,1	0,05	0,05	5,4	5,8	6,4	7,0	283	29,7	29,7	
5.	80	20	0,35	0,3	0,20	0,10	5,1	5,5	6,1	6,7	287	29,1	29,1	
6.	75	25	0,6	0,4	0,3	0,2	4,7	5,1	5,7	6,3	286	28,5	28,5	
7.	70	30		0,5	0,4	0,3		4,9	5,5	6,1	284	28,1	28,1	
8.	65	35			0,5	0,4		4,7	5,3	5,9	297	27,4	27,4	
9.	60	40				0,6	0,5							

Таблица 12

Химический состав, электропроводность, вязкость, свободная поверхностьная энергия, молярные объемы расплавов системы CaO - Al₂O₃

№ П/П	Хим. состав, масс. %		κ, ом ⁻¹ см ⁻¹				η, 10 ³ н.с/м ²				σ, мДж/м ²		V _{св} , см ³ /моль	
	CaO	Al ₂ O ₃	1500	1600	1700	1800	1600	1700	1800	1700	1700	1700	1700	
1.	57,9	42,1		4,5	3,25	2,5	0,80	0,90	1,0	615	27,1			
2.	55,8	44,2		3,9	2,9	2,2	0,70	0,80	0,9	618	26,9			
3.	52,5	47,5	4,2	3,2	2,6	2,2	0,60	0,65	0,70	607	26,6			
4.	51,1	48,9	4,2	3,3	2,7	2,2	0,65	0,70	0,75	612	27,1			
5.	49,5	50,5	4,4	3,4	2,75	2,4	0,55	0,60	0,65	610	28,0			
6.	48,8	51,2	4,5	3,5	2,8	2,4	0,50	0,55	0,60	607	28,2			
7.	47,0	53,0	4,7	3,6	2,8	2,5	0,65	0,75	0,85	611	29,0			
8.	43,2	56,8	7,2	3,9	3,25	2,7	0,70	0,8	0,9	608	29,5			
9.	48,5	61,5		6,8	4,3	3,2	0,90	1,0	1,1	603	30,5			
10.	35	65			5,3	3,5								
11.	30	70				3,8								

Минимумы на изотермах, обнаруженные при измерении вязкости расплавов систем $\text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CaF}_2 - \text{CaO}$, соответствуют эвтектическим.

Измерения вязкости расплавов $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ обнаружили небольшой минимум, соответствующий эвтектике на диаграмме состояния и площадка, отвечающая соединению C_{12}A_7 . Влияние второй эвтектики на изотерме не проявляется.

Попытки описать вязкость изученных расплавов на основе существующих теорий показали, что лучше других для этого подходит активационная теория.

Мольные объемы рассчитывались на основе измерения плотности бинарных систем.

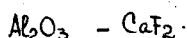
В системе $\text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ во всем диапазоне измерений обнаружены положительные отклонения от аддитивности. Сопоставление с данными измерения других свойств позволяет заключить, что это вызвано образованием группировок $\text{Fe}^{2+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{2+}$ и комплексные анионы AlO_2^- небольшие в области железистых и полимоные в глиноземистых расплавах.

В системе $\text{FeO} - \text{SiO}_2$ мольный объем почти линейно меняется с составом. Аддитивность обусловлена тем, что энергии отдельных связей мало меняются с составом.

Удельный объем расплавов системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ превышает вычисленный по правилу аддитивности, что характерно для ассоциированной жидкости.

Наши измерения показали, что в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ величины мольных объемов отклоняются от аддитивности в положительную сторону для расплавов, содержащих до 30% мол. Al_2O_3 ,

и в отрицательную сторону при большем содержании окиси алюминия. Эти результаты согласуются с построенной нами диаграммой



Мольный объем расплавов систем $\text{CaO} - \text{CaF}_2$ изменяется прямолинейно по мере обогащения фтористого кальция окисью кальция, т.е. энергия межчастичного взаимодействия не изменяется.

Подробное измерение мольных объемов в системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ позволило уточнить результаты других авторов. Мольный объем превышает аддитивные значения. На изотерме имеется минимум, соответствующий соединению $\text{Ca}_{12}\text{Al}_7$, что свидетельствует о сохранении достаточно прочных связей в расплаве этого состава.

Поверхностное натяжение. Добавки Al_2O_3 к закиси железа повышают величину поверхностного натяжения FeO . Экспериментальные значения практически совпадают с расчетными из условий аддитивности. Введение SiO_2 в расплав снижает ее поверхностное натяжение, что можно объяснить непрерывным усложнением комплексов $\text{Si}_x\text{O}_y^{z-}$ и вытеснением комплексных групп в поверхностный слой.

Изучение поверхностного натяжения расплавов $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ показало, что добавки Al_2O_3 мало меняют величину σ , изотерма, построенная при 1800°C , имеет прямолинейный вид, типичный для силикатов.

Близость энергий взаимодействия ионов в индивидуальных соединениях проявляет себя в зависимости σ бинарных расплавов $\text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CaF}_2 - \text{CaO}$ от состава. В обоих случаях получены линейные зависимости. Такие же зависимости получены и рядом других авторов.

Поверхностное натяжение расплавов $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ измерялось многими исследователями. Полученные результаты противоречивы. Нами получена прямолинейная изотерма, что согласуется с характером изменения обобщенного момента, вызываемого изменением размеров алюмокислородных комплексов.

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$

Особенностью этой системы является принадлежность ее к классу взаимных, что затрудняет ее изучение. Исследование проводилось в условиях испарения фтористых соединений. Выявлены закономерности испарения, построены диаграммы летучести и изменения составов расплавов с выделением зон доминирующего влияния процессов испарения CaF_2 и AlF_3 . Построена диаграмма тройной системы с выделением полей первичной кристаллизации фаз для условий минимального развития обменной реакции между фторидом кальция и окисью алюминия и процесса испарения CaF_2 .

Изучены вязкость, электропроводность, поверхностное натяжение и плотность расплавов, межфазное натяжение их на границе с железом, исследовалось распределение кислорода между расплавами тройной системы и железом и рафинирующая способность по отношению к глиноземистым и силикатным включениям в железе.

Летучесть расплавов. Анализ возможных вариантов испарения в тройной системе показал, что для нее невозможно построить равновесную диаграмму с помощью треугольника Гиббса или квадрата взаимных систем. Изучение летучести двойной системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ описанным ранее методом показал, что в этой системе происходит

одновременное испарение одного из исходных компонентов и одного из продуктов реакции.

Для изучения испарения в тройной системе были сняты кривые потерь массы при 1600°C . Как и для двойных расплавов $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$, летучесть здесь обусловлена испарением фторидов кальция и алюминия. Образующаяся в результате обменной реакции окись кальция препятствует дальнейшему взаимодействию глинозема с фторидом кальция. В результате накопления в расплаве окиси кальция составы исходных шлаков смещаются внутрь концентрационного треугольника.

Сопоставление расчетного изменения состава шлака с действительными позволило построить диаграмму изменения состава расплавов тройной системы. Концентрационный треугольник делится на три области:

- а) область расплавов, составы которых изменяются, в основном, вследствие обменной реакции;
- б) область расплавов, составы которых изменяются в результате испарения фторида кальция;
- в) область расплавов, не изменяющих состав при выдержке.

Система может быть классифицирована как взаимная необратимая диагонального типа с летучими компонентами. Система может быть изучена в равновесных условиях только при изоляции от окружающей среды. Попытки такого изучения проводились в условиях неконтролируемого давления, не одинакового для разных составов. Желательно проведение исследования при контакте с атмосферой, т.к. в таких условиях расплавы применяются на практике.

Как уже отмечалось, треугольник Гиббса и квадрат Енеке

неприменимы для взаимных систем с испаряющимися компонентами. Другие предложения не получили применения в силу различных недостатков. Отсутствие простой и надежной методики изучения является одной из причин малой изученности большого класса систем с летучими компонентами.

Очень часто наблюдается случай невысокой скорости обменной реакции. Фазовый состав закристаллизовавшегося после выдержки расплава будет выражен компонентами того же самого нестабильного треугольника, который использовался для задания исходного состава. По мере развития обменного превращения состав расплава будет смещаться и в итоге достигнет одной из бинарных сторон. Снизив выдержку расплава до минимума, можно определить фазовый состав во всех нестабильных треугольниках, а зная закономерности изменения исходных составов, можно предсказать в какой конгломерат фаз будет кристаллизоваться расплав после выдержки. Определив температуры фазовых переходов, можно построить диаграмму, подобную равновесной. Построение такой диаграммы наряду с диаграммой изменения составов позволит получить информацию о температурах плавления, последовательности кристаллизации и фазовом составе конечных и промежуточных шлаков. Тем самым мы получаем возможность изучить динамику развития системы, а равновесная диаграмма будет представлять случай, отражающий конечное состояние расплавов взаимной системы, содержащей летучие компоненты.

Диаграмма $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$. Триангуляция системы была проведена разделением диаграммы на треугольники совместимости. Изучались двенадцать разрезов и бинарная система $\text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$.

диаграммы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO} - \text{CaF}_2$ были взяты из литературы.

Исследование проводилось в два этапа. На первом расплавы нагревались до температуры 1600-1650°C и при охлаждении со скоростью 100 °/мин снимались дифференциальные кривые. На втором этапе расплавы перегревали над ликвидусом на 50° и охлаждали с той же скоростью.

Установлено, что диаграмма $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ - простая эвтектическая. Температура эвтектического превращения - 1415°C. Состав эвтектики - 4,5% Al_2O_3 , 96,5% CaF_2 . Полученные результаты позволили объяснить большие расхождения ранних исследований развитием взаимной реакции и смещением составов вглубь тройной системы с последовательным прохождением треугольников совместимости, температура солидуса в которых уменьшается.

На основе экспериментальных результатов и теории фазовых диаграмм была сконструирована диаграмма тройной системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$. В ней имеются поля: первичной кристаллизации исходных компонентов CaO , Al_2O_3 , CaF_2 , четырех алюминатов кальция CA_6 , CA_2 , CA , C_3A и двух тройных соединений $\text{C}_4\text{A}_7\text{F}$ и $\text{C}_3\text{A}_3\text{F}$. Поля первичной кристаллизации разделены моновариантными линиями, пересекающимися в II инвариантных точках, из которых шесть эвтектических, три перитектических и три точки четырехфазного монотектического превращения. Четыре поля первичной кристаллизации соединений Al_2O_3 , CA_6 , CA_2 , $\text{C}_3\text{A}_3\text{F}$ перекрываются областью расслоения на две несмешивающиеся жидкости. Участки эвтектикалей, находящиеся под областью расслоения, являются конодами четырехфазного монотектического превращения.

Построенную диаграмму следует рассматривать совместно с диаграммой изменения составов. Если их совместить, то диаграмма разделится на равновесную и неравновесную области. В свою очередь, неравновесная часть диаграммы делится на область, где неравновесность обусловлена испарением CaF_2 , и область доминирования обменной реакции.

Диаграмма дает возможность установить температуру плавления, фазовый состав, последовательность кристаллизации, закономерности изменения состава и причину такого изменения исходных, промежуточных и конечных сплавов.

В равновесной части диаграмма совпадает с двумя имеющимися в литературе вариантами, а в неравновесной близка к построенной в закрытых условиях.

Исследование физико-химических свойств. Были изучены вязкость, электропроводность, поверхностное натяжение, плотность, межфазное натяжение на границе железа, распределение кислорода между металлом и шлаками, рафинирующая способность по отношению к включениям SiO_2 и Al_2O_3 в железе.

Сопоставление результатов этих измерений между собой и с диаграммой $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ позволило судить о связи свойств со структурой расплава.

Расплавы, соответствующие по составу центральной части тройной диаграммы, наиболее электропроводны и жидкоподвижны. Эта область лежит вдоль линии, где отношение $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1$. Подвижность шлаков и их проводимость возрастает в направлении т тройных эвтектик. В этом же направлении растет расчетный объем вакансий.

Наиболее высокое поверхностное натяжение и максимальную плотность имеют шлаки двойной системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. Добавки понижают эти значения. Попытка применить существующие уравнения для расчета плотности и адсорбции трехкомпонентных расплавов показала возможность получения согласующихся с экспериментом результатов.

Наибольшее межфазное натяжение на границе с железом имеет расплав фтористого кальция - 1328 мдж/м^2 . Добавки к нему CaO и Al_2O_3 несколько снижают эту величину. Расчет величины межфазного натяжения, проведенный в предположении наличия в расплаве только простых катионов и анионов, наименьшее расхождение дает для бинарной системы $\text{CaO} - \text{CaF}_2$. С ростом содержания Al_2O_3 расхождения увеличатся до 22,5%.

Максимальное раскисляющее воздействие оказывают шлаки, состоящие из окиси кальция и его фторида с содержанием последнего около 60%. С увеличением содержания любого компонента эффект раскисления становится меньшим. Наименьшая активность кислорода в железе, равновесном со шлаком, отвечает области тройных эвтектик и эвтектике $\text{CaO}-\text{CaF}_2$.

Практическое использование результатов изучения свойств шлаков тройной системы. На основании проведенного исследования предложен флюс для электрошлакового переплава, относящийся к наиболее легкоплавким шлакам системы и не изменяющий состава в процессе выдержки при высоких температурах. Состав флюса защищен авторским свидетельством.

Рекомендован оптимальный состав шлака для использования в процессе электрошлаковой разливки. Проведенные промышленные испы-

тания показали, что шлак удовлетворяет всем технологическим требованиям и обеспечивает высокое качество слитков нержавеющей стали.

Предложен шлак для использования в процессе разливки слитков 10 тр, 20 тр, 35 тр с целью улучшения их качества, снижения брака из-за поверхностных дефектов. Проведение промышленных испытаний дало положительные результаты. На состав этого шлака получено решение о выдаче авторского свидетельства.

ВЫВОДЫ

1. Из рентгеноструктурных данных вычислены потенциалы по методам Боголюбова-Борна-Грина, Перкуса-Йевики и гиперсетевому. С помощью этих потенциалов рассчитаны мольные объемы и свободная поверхностная энергия унарных ионных расплавов.

2. Рассчитаны потенциалы Стиллинджера для галогенидов щелочноземельных, окислов щелочных и некоторых других металлов.

3. На основе потенциала Стиллинджера развиты ячеечный метод и теория значащих структур. С их помощью вычислены свойства бинарных расплавов галогенидов и окислов щелочных и щелочноземельных металлов.

4. Применен метод молекулярной динамики для ионных расплавов. Этим методом, используя потенциалы Стиллинджера и Перкуса-Йевики, вычислены коэффициенты самодиффузии ионов в расплаве хлористого калия. Получены траектории движения частиц, определены парциальные и общая функции радиального распределения.

5. Изучен комплекс свойств шести бинарных оксидно-фторидных систем: электропроводность, вязкость, поверхностная энергия,

мольные объемы.

6. Всесторонне изучены свойства тройной системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$. Показано, что система относится к взаимным не-обратимым с летучими компонентами. Предложен метод построения диаграмм таких систем и их применения. Диаграмма использована для анализа найденных зависимостей "состав-свойство".

7. На основе изучения тройной системы предложены составы шлаков для промышленного использования. Опробование этих составов в ряде металлургических процессов дало положительные результаты. Два из предложенных составов признаны изобретениями.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Поволоцкий Д.Я., Вяткин Г.П., Мищенко В.Я., Пузырев А.В. Известия ВУЗов ЧМ, 12, (1970)
2. Поволоцкий Д.Я., Вяткин Г.П. Известия ВУЗов ЧМ, 12 (1973)
3. Поволоцкий Д.Я., Вяткин Г.П., Золотаревский Б.М., Антоненко В.И. Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов (Научные сообщения Всесоюзной конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов), г. Свердловск (1974).
4. Поволоцкий Д.Я., Вяткин Г.П., Герасимов В.К. Известия ВУЗов ЧМ, 6 (1974)
5. Поволоцкий Д.Я., Вяткин Г.П., Герасимов В.К. Поверхностные явления в расплавах (Тезисы докладов VI Всесоюзной конференции), Тбилиси (1974)
6. Поволоцкий Д.Я., Вяткин Г.П., Измайлов Ю.Г. Современные проблемы металлургии стали. Тезисы докладов II Всесоюзной конференции, Челябинск (1974)
7. Поволоцкий Д.Я., Вяткин Г.П., Золотаревский Б.М. Известия ВУЗов ЧМ, 12 (1974)

8. Поволоцкий Д.Я., Вяткин Г.П., Измайлов Ю.Г. Современные проблемы электрометаллургии стали. Труды II Всесоюзной конференции, Челябинск (1975) ✓
9. Ватолин Н.А., Вяткин Г.П., Чистяков В.Ю., Ухов В.Ф., Есин О.А. Депонирована ВИНТИ № 819-76. ✓
10. Ватолин Н.А., Вяткин Г.П., Чистяков В.Ю., Ухов В.Ф., Есин О.А. Депонирована ВИНТИ № 820-76. ✓
11. Ватолин Н.А., Вяткин Г.П., Чистяков В.Ю., Ухов В.Ф. Депонирована ВИНТИ № 2993-76. ✓
12. Ватолин Н.А., Вяткин Г.П., Чистяков В.Ю., Ухов В.Ф., Есин О.А. Научные сообщения II Всесоюзной конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов, Свердловск, 71 (1976) —
13. Ватолин Н.А., Вяткин Г.П., Чистяков В.Ю., Ухов В.Ф., Есин О.А. Пастухов Э.А. Научные сообщения II Всесоюзной конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов Свердловск, 72 (1976)
14. Ватолин Н.А., Вяткин Г.П., Чистяков В.Ю., Ухов В.Ф., Есин О.А. Научные сообщения II Всесоюзной конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов, Свердловск, 74, (1976)
15. Ватолин Н.А., Вяткин Г.П., Чистяков В.Ю., Ухов В.Ф., Есин О.А. Научные сообщения II Всесоюзной конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов, Свердловск, 75 (1976)
16. Вяткин Г.П., Измайлов Ю.Г., Поволоцкий Д.Я. Научные сообщения II Всесоюзной конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов, Свердловск, 78 (1976)
17. Вяткин Г.П., Измайлов Ю.Г., Поволоцкий Д.Я. Научные сообщения II Всесоюзной конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов, Свердловск, 79 (1976)

- ✓ 18. Ватолин Н.А., Вяткин Г.П., Чистяков В.Ю., Ухов В.Ф., Есин О.А. Доклады АН СССР, 232, № 5, II34 (1977)
- ✓ 19. Ватолин Н.А., Вяткин Г.П., Чистяков В.Ю., Ухов В.Ф., Есин О.А. Доклады АН СССР, 233, № I, 184, (1977)
- ✓ 20. Поволоцкий Д.Я., Вяткин Г.П., Герасимов В.К., Ухов В.Ф. В сб. Физическая химия поверхности расплавов, Тбилиси, изд. Мецниереба (1977)
- ✓ 21. Поволоцкий Д.Я., Вяткин Г.П. и др. Бюллетень открытий, изобретений и товарных знаков № 15 (1977)
- ✓ 22. Поволоцкий Д.Я., Вяткин Г.П., Измайлов Ю.Г. Известия ВУЗов ЧМ, № 2, 40 (1977)
- А также в статьях:
- ✓ 23. Поволоцкий Д.Я., Мищенко В.Я., Вяткин Г.П. Сб. Вопросы производства и обработки стали, № 78, изд. ЧПИ, Челябинск, 67 (1970)
- ✓ 24. Мищенко В.Я., Вяткин Г.П. Там же, с.62.
- ✓ 25. Мищенко В.Я., Вяткин Г.П., Кричевец М.И. и др. Сб. Вопросы производства и обработки стали, № 93, изд. ЧПИ, Челябинск, 83 (1971)
- ✓ 26. Мищенко В.Я., Вяткин Г.П., Кричевец М.И., Русаков Л.Н. Там же, с.35
- ✓ 27. Золотаревский Б.М., Вяткин Г.П., Семкина и др. Сб. Вопросы производства и обработки стали, № 118, изд. ЧПИ, Челябинск, 96 (1973)
- ✓ 28. Вяткин Г.П., Мищенко В.Я., Герасимов В.К. Там же, с.91.
- ✓ 29. Золотаревский Б.М., Вяткин Г.П., Поволоцкий Д.Я. Сб. Вопросы производства и обработки стали, № 133, изд. ЧПИ, Челябинск, 81 (1974)
- ✓ 30. Токовой О.К., Вяткин Г.П., Золотаревский Б.М. и др. Там же, с.86

Вяткин

Вяткин Г.П.

Строение и свойства ионных расплавов
(галогениды и окислы щелочных
и щелочноземельных металлов)

ФБ 01108. Подписано к печати 27/У-77 г. Формат бумаги 60x90/16.
Объем 2,5 п. л., 2 уч-изд. л. Отпечатано на ретапринте ЧПИ.
Тираж 100 экз. Заказ 228/633.