

AMFOTERNÍ CHARAKTER  $\text{Al}_2\text{O}_3$  V SYSTÉMU  $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ 

NGUYEN VAN LOC

*Institut pro výzkum materiálů, Národní centrum vědeckého výzkumu, khu Bách khoa, Hanoi, Vietnam*

Došlo 1. 10. 1988

*V tavenině strusky při vysokých teplotách lze přítomný  $\text{Al}_2\text{O}_3$  v koordinaci ekvivalentně nahrazovat oxidem křemičitým v poměru 1 mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$  za 2 moly  $\text{SiO}_2$ . Při stejném obsahu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve strusce je hodnota viskozity dále závislá, kromě celkového obsahu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  též na stupni jeho koordinace. V práci je uveden způsob kvantitativního určení iontů  $\text{Al}^{3+}$  v koordinaci 4.*

## ÚVOD

Jednou z nejdůležitějších vlastností vysokopecní strusky je její viskozita při vysokých teplotách, která je převážně ovlivňována obsahem  $\text{SiO}_2$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Oxid hlinitý se však v tavenině vysokopecní strusky může vyskytovat buď v koordinaci 4, nebo 6. Při koordinačním stupni 4 se vytvářejí polyedry  $(\text{AlO}_4)^{5-}$  a při koordinačním stupni 6 polyedry  $(\text{AlO}_6)^{9-}$ , které hodnotu viskozity ovlivňují nesterjně. Nezáleží proto pouze na absolutním obsahu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ale též na jeho koordinačním stupni v tavenině strusky. V předložené práci jsou diskutovány možnosti kvantitativního určení obou uvedených koordinačních forem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve strusce s možností předpovědi viskozity a krystalizační teploty strusky při vysokých teplotách.

## TEORETICKÁ ČÁST

1. Vysvětlení amfoterního charakteru  $\text{Al}_2\text{O}_3$  v systému  $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  vyplývající z diagramu závislosti viskozity a aktivační energie na chemickém složení

a) Na základě závislosti viskozity strusky na její vnitřní struktuře a na základě srovnání tvarů izokom s ternárním diagramem  $\text{CaO—SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$  lze předvídat aniontovou strukturu strusky a síly působící mezi anionty a kationty [1]:

1 — každá z izokom kolmých na základnu diagramu má určitý konstantní poměr  $O/R$  ( $R = \text{Si}^{4+} + \text{Al}^{3+}$ );

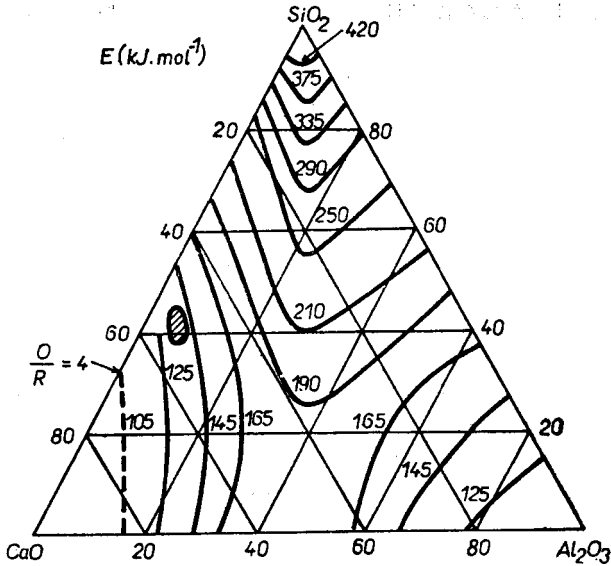
2 — tyto izokomy náhle změni svůj směr při poměru  $O/R = 2$ ;

3 — směry izokom v oblasti vysokopecní strusky jsou rovnoběžné s čarami konstantního obsahu  $\text{CaO}$ ;

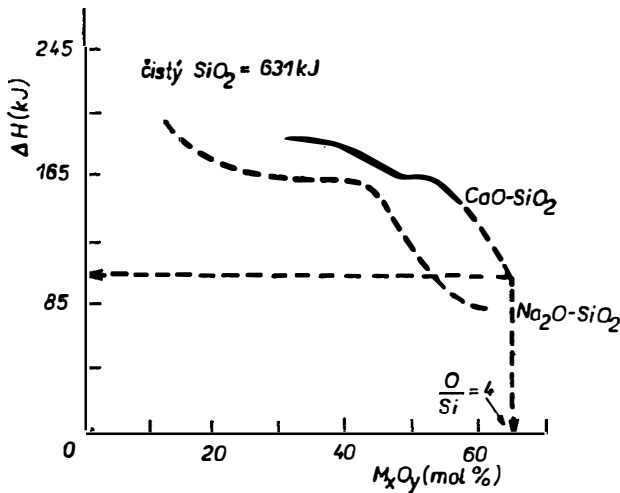
4 — ve spodní a levé části diagramu se utvářejí izokomy přecházející do směru kolmého k základně a posléze asymptotického s čarou  $O/R \geq 3$ ;

5 — v horní části diagramu, kde je hodnota viskozity  $\eta \geq 2$  dPa s, se všechny izokomy stávají rovnoběžné s čarou konstantního poměru  $O/\text{Si} = 3$  a kolmé k pravé straně diagramu.

b) Dle výpočtů Rossinových [2] (obr. 1) se objevují nové izokomy na levé straně ternárního diagramu, které se stáčíjí do směru kolmého k základně trojúhelníka. Zdá se, že toto pravidlo platí, když hodnota poměru  $O/R$  je větší než 3 ( $R = \text{Si}^{4+} + \text{Al}^{3+}$ ). Pro vysvětlení struktury kapalné strusky nestačí však pouze diagramy viskozity; je třeba užít také diagramy aktivační energie.



Obr. 1. Křivky ekvivalentní aktivační energie v ternárním diagramu  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CaO}$  (molární složení).



Obr. 2. Závislost aktivační energie viskózního toku na složení silikátového systému.

Srovnáním hodnot aktivační energie v binárním systému  $\text{CaO—SiO}_2$  podle Bockrise [3, 4] (obr. 2) s hodnotami v ternárním systému  $\text{CaO—SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$  podle Rossina [2] bylo zjištěno, že se tyto hodnoty shodují a rovnají se  $104,5 \text{ kJ/mol}$  při

$$\text{O/Si} = \text{O/R} = 4 \text{ (CaO} = 66 \text{ \%)} \text{ (1).}$$

Diagram izokom a čar aktivační energie v ternárním systému lze rozdělit do tří zón (obr. 3):

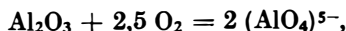
Zóna A:  $O/R \geq 4$ . Všechny izokomy jsou kolmé k základně ( $CaO-Al_2O_3$ ).

Zóna B:  $4 > O/R > 2$ . Izokomy divergují od směru kolmého na základnu a stávají se paralelní s čarami konstantního obsahu  $CaO$ .

Zóna C:  $O/R \leq 2$ . Izokomy jsou kolmé k pravé straně trojúhelníka ( $Al_2O_3-SiO_2$ ).  
Zóny B a C jsou rozděleny na horní a dolní část izokomou  $\eta = 2$  dPa s.

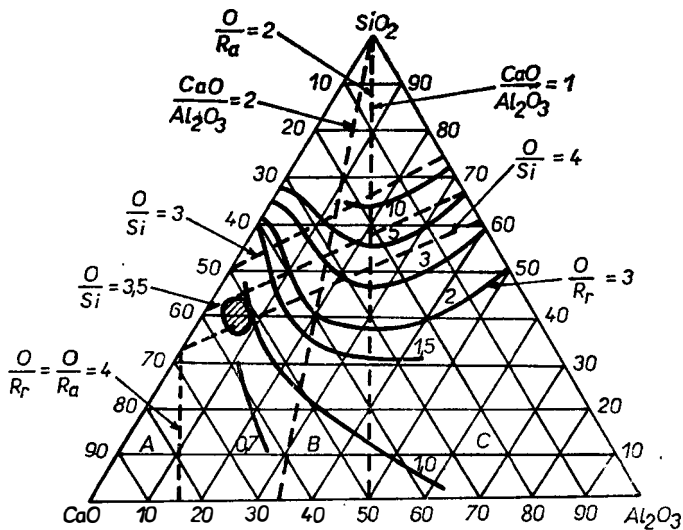
Popis jednotlivých zón.

Zóna A: Po přidání dostatečného množství iontů  $O^{2-}$  do strusky může proběhnout reakce



tzn. že z molekuly  $Al_2O_3$ , lze získat 2 tetraedry  $(AlO_4)^{5-}$ , které se podobají  $(SiO_4)^{4-}$ ; jinými slovy v tomto případě je molekula  $Al_2O_3$  ekvivalentní 2 molekulám  $SiO_2$ . Aby se zachovala stálá viskozita strusky, je třeba dvěma molekulami  $SiO_2$  nahradit molekulu  $Al_2O_3$ . Příslušné izokomy budou rozděleny kolmo k základně diagramu  $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ .

Z obrázku 3 je vidět, že tato distribuce izokom se objevuje pouze v zóně A, kde všechny ionty  $Al^{3+}$  jsou v koordinačním stavu 4 a  $(AlO_4)^{5-}$  ve strusce mají poměr  $O/R \geq 4$ . Podmínka není splněna, když  $MO/Al_2O_3 \geq 1$  nebo 2, jak uvedl Kozakevič [5, 6].



Obr. 3. Závislost viskozity strusky v systému  $CaO-SiO_2-Al_2O_3$  při  $1900\text{ }^\circ\text{C}$  na chemickém složení podle Kozakeviče (molární složení).

Lze předpokládat, že v zóně A, kde  $O/R \geq 4$ , se vyskytují ionty:  $(SiO_4)^{4-}$ ,  $(AlO_4)^{5-}$ ,  $O^{2-}$ ,  $Ca^{2+}$ .

Zóna B: V této zóně mají izokomy téměř lineární průběh v sektoru odpovídajícím složení vysokopecní strusky a jsou téměř nezávislé na obsahu  $CaO$ . Podél těchto

izokom dochází současně ke vzrůstu obsahu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , zmenšení obsahu  $\text{SiO}_2$  a poměru  $O/R$ . Normálně by zmenšení poměru  $O/R$  mělo způsobit zvětšení viskozity strusky, ale v tomto případě zůstává nezměněna. Z uvedeného vyplývá, že v zóně *B* poměr  $O/R$  nevyjadřuje pravidlo změny viskozity a označuje se jako „zdanlivý poměr“

$$R_a = \text{Si}^{4+} + \text{Al}^{3+}.$$

V tomto případě pro udržení konstantní viskozity musí být část iontů  $\text{Al}^{3+}$  v koordinačním stavu 6. Potom

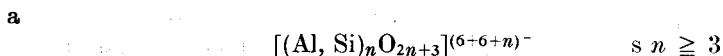
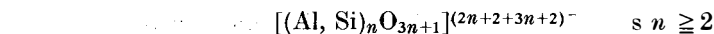
$$O/R_r = O/(\text{Si} + \text{Al}_{\text{IV}})_r \quad (O/R_r = \text{reálný poměr}),$$

kde  $\text{Al}_{\text{IV}}$  — množství iontů  $\text{Al}^{3+}$  ve tvaru  $(\text{AlO}_4)^{5-}$ ,

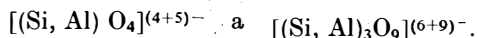
$\text{Al}_{\text{VI}}$  — množství iontů  $\text{Al}^{3+}$  ve tvaru  $(\text{AlO}_6)^{9-}$ ,

celková suma  $\text{Al}^{3+} = \text{Al}_{\text{IV}} + \text{Al}_{\text{VI}}$ .

Když  $O/R_r < 4$ , v kapalné strusce začne polymerizační proces tetraedrů  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  a  $(\text{AlO}_4)^{5-}$ ; když  $O/R_r = 3-4$ , může se vytvářet smíšená řetězová mřížka a trojrozměrná mřížka. Když  $O/R_r < 3$ , vytváří se pouze trojrozměrná mřížka. Aby se zmenšila volná energie systému, dochází k rozpadu iontů



na menší diskretní anionty s nejmenšími hodnotami  $n$ . V řetězové a kruhové mřížce mají nejstabilnější ionty tvar



Zónu *B* v diagramu lze tudíž rozdělit do dvou sektorů. Spodní sektor přísluší hodnotám  $3 < O/R_r < 4$  a mohou v něm existovat anionty  $[(Si, Al) O_4]^{(4+5)-}$  a  $[(Si, Al)_3 O_9]^{(6+9)-}$ . V horním sektoru, kde  $O/R_r < 3$  ( $\eta \geq 2$  dPa s), existuje pouze kruhová mřížka o vzorci  $[(Si, Al)_n O_{2n+3}]^{(6+6+n)-}$ .

Zóna *C*: Izokomy v ternárním diagramu  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  dosahují vrcholu, když  $O/R_a = 2$ . Izokomy v horním sektoru ( $\eta \geq 2$  dPa s,  $O/R_a = 2$ ) budou rovnoběžné s čarami konstantní hodnoty poměru  $O/\text{Si} = 3$  a kolmé na stranu diagramu  $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## 2. Srovnání strusek stejných viskozit

V roztaveném stavu rozměry diskretních aniontů mají rozhodující vliv na viskozitu strusky.

V obecném případě lze uvažovat dva druhy strusek:

a) počáteční struska,

b) nová struska získaná z počáteční strusky jako výsledek změny množství  $\text{Al}^{3+}$  iontů ve strusce. Nová struska má tutéž viskozitu jako struska původní.

Z předpokladu, že uvedené dva druhy strusky by měly stejnou izokomu, vyplývají následující vztahy

$$\frac{O_1}{R_{r1}} = \frac{O_2}{R_{r2}},$$

kde  $R_r$  je suma  $\text{Si} + \text{Al}_{\text{IV}}$ .

Al<sub>IV</sub> — ionty  $Al^{3+}$  ve tvaru  $(AlO_4)^{5-}$ .Jestliže  $O_2 > O_1$ , potom

$$\frac{O_1}{R_{r_1}} = \frac{O_2}{R_{r_2}} = \frac{O_1 + O'}{R_{r_1} + r'}$$

kde  $O' = O_2 - O_1$  a  $r' = R_{r_2} - R_{r_1}$ 

a

$$\frac{O_1}{R_{r_1}} = \frac{O'}{r'}$$

Dále platí:  $r' = a' + si'$ ,kde  $a'$  — množství přidávaných iontů  $Al^{3+}$  s koordinačním číslem 4 $si'$  — množství přidávaných iontů  $Si^{4+}$ . $a'$  a  $si'$  odpovídají umístění strusky v ternárním diagramu. Hodnota  $si'$  může být negativní nebo pozitivní, tzn.

$$a' = \frac{O'}{\frac{O_1}{R_{r_1}}} + si' \quad (1)$$

Zóna A: Izokomy v této zóně se shodují s čarami konstantního poměru  $O/R$ , tj.  $O_1 = O_2$  a  $O' = O_1 - O_2 = 0$ .Potom  $a' = si'$ . Všechny přidávané ionty  $Al^{3+}$  ve strusce jsou tudíž ve tvaru  $(AlO_4)^{5-}$ .Zóna B: Jak bylo dříve uvedeno, když v této zóně zůstává viskozita kapalné strusky konstantní, potom zvětšení obsahu  $Al_2O_3$  ve strusce jde na úkor obsahu  $SiO_2$  (1), kde  $a'$  závisí na  $O/R_{r_1}$ , asymptoticky směřuje k  $si'$  a je vždy pozitivní. V zóně B je proto vždy část iontů  $Al^{3+}$  ve strusce ve tvaru  $(AlO_4)^{5-}$ . Obecně platí, že přidávaný podíl  $Al^{3+}$  s koordinačním číslem 4 ve strusce jde na úkor  $SiO_2$  (v sektoru  $O/R_r = 2$ ), protože zde jsou izokomy paralelní s čarou obsahu  $SiO_2$ , tj.  $si' = 0$  a platí rovněž vztah (1).Zóna C: Z průběhu izokom vyplývá; že při zvýšení obsahu  $Al_2O_3$  (při zachování konstantní viskozity) je třeba zároveň zvětšit obsah  $SiO_2$  ve strusce podle vztahu (1). Jsou-li všechny přidávané ionty  $Al^{3+}$  při podmínce  $O/R_r \leq 3$ ,  $\eta \geq 2$  dPa s v koordinaci 6, tj. ve tvaru  $(AlO_6)^{9-}$ , je struktura strusky trojrozměrná. Množství iontů  $Al^{3+}$  v koordinaci 4 lze definovat vztahem (2)

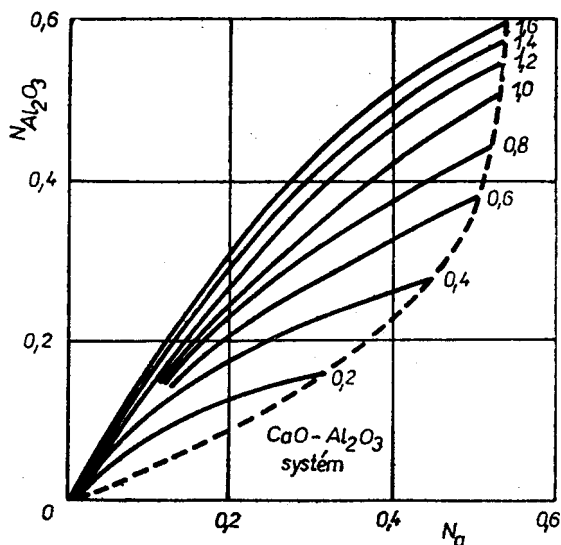
$$Al_{IV} = \frac{O_2}{\frac{O_1}{R_{r_1}}} - Si_2 \quad (2)$$

Při zmenšování poměru  $O/R_r$  se v kapalné strusce objevují diskrétní anionty v kruhovém tvaru

$$[(Si, Al)_n O_{2n+3}]^{(6+6+n)} \text{ s } n > 3.$$

3. Stanovení množství iontů  $Al^{3+}$  ve strusce ve tvaru  $(AlO_4)^{5-}$ Pro výpočet poměru  $O/R_r$  je třeba znát stupeň účasti iontů  $Al^{3+}$  na tvorbě aniontů  $(AlO_4)^{5-}$ . Tuto hodnotu lze určit z diagramu (obr. 4) [7]. Přitom je třeba

uvažovat nejen strukturu strusky, ale též i jiné faktory, jako např. stabilitu iontové vazby a mocenství kationtů. Proto jsou výsledky výpočtů pouze aproximativní.



Obr. 4. Stupeň ekvivalence ( $N_a$ )  $\text{SiO}_2$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  v závislosti na molární koncentraci  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a molárním poměru  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$  v taveninách o složení  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .

Příklad: Výpočet poměru  $O/R_r$  u strusky složení  $3 \text{CaO} \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2$ .

$$\frac{O}{R_a} = \frac{20}{10} = 2,$$

$$\frac{O}{\text{Si}^{4+} + \text{Al}^{3+}} = \frac{20}{4 + \text{Al}^{3+}}.$$

Podle Turdoganova diagramu [7]

$$\frac{N_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{N_{\text{CaO}}} = 1$$

a při molární koncentraci  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,3$ , je pak obsah  $\text{SiO}_2$  ekvivalentní množství  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $N_a = 0,27$ . Jestliže 100 % iontů  $\text{Al}^{3+}$  se objevuje ve tvaru  $(\text{AlO}_4)^{5-}$ , 1 mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je ekvivalentní 2 mol  $\text{SiO}_2$  a  $N_a = 2$ .

Potom  $N_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2 \times 0,3 = 0,6$  místo 0,27, tzn. pouze  $0,27/0,60 \times 100 = 45 \%$   $\text{Al}^{3+}$  je přítomno ve strusce s koordinačním číslem 4. Potom výsledná hodnota poměru  $O/R_r$  je rovna 3. Struska je složena z aniontů  $[(\text{Si}, \text{Al})_3\text{O}_9]^{(6+9)-}$ . Výpočet a syntéza výsledků ukazují: jestliže zdánlivý poměr  $O/R_a$  zůstává konstantní, stupeň účasti iontů  $\text{Al}^{3+}$  ve tvaru  $(\text{AlO}_4)^{5-}$  se zvětšuje s růstem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve strusce zanedbatelně. Vzhledem k vyššímu mocenství a afinitě ke kyslíku (kJ/mol) iontů  $\text{Al}^{3+}$  ve srovnání s  $\text{Ca}^{2+}$  lze zanedbat tento vzrůst a uvažovat konstantní množství  $(\text{AlO}_4)^{5-}$  pouze při konstantním  $O/R_r$ .

Jak bylo dříve uvedeno, získané výsledky jsou přibližné. Pro kontrolu lze užít

hodnot aktivační energie v systémech  $CaO-SiO_2$  a  $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ . Po stanovení poměru  $O/Si$  v binárním systému lze zvolit příslušnou hodnotu poměru  $O/R$ , v ternárním systému a dále určit tvar diskretních aniontů.

#### 4. Vliv desintegrace polyedrů $(AlO_4)^{5-}$ a $(AlO_6)^{9-}$ na viskozitu strusky s vysokým obsahem $Al_2O_3$

Ionty  $Al^{3+}$  se mohou vyskytovat v koordinačním stavu 4,  $[(AlO_4)^{5-}]$  nebo 6,  $[(AlO_6)^{9-}]$ . Jestliže  $O/R < 4$ , jsou tyto polyedry desintegrovány. Účast iontů  $Al^{3+}$  na tvorbě  $(AlO_6)^{9-}$  zvyšuje poměr  $O/R$ , a zmenšuje viskozitu kapalně strusky při vysoké teplotě.

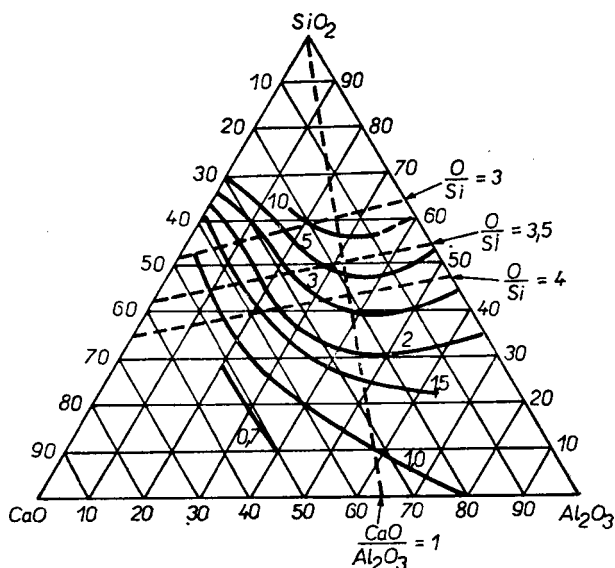
Část iontů  $Al^{3+}$  v koordinačním stavu 6 utvoří s anionty stabilní kombinaci, která je stálější při relativně nízké teplotě. Vzhledem k afinitě  $Al^{3+}$  ke kyslíku [292,6 kJ/mol ( $Al^{3+}$ ), 125,4 kJ/mol ( $Ca^{2+}$ )] a také vzhledem k vyššímu mocenství  $Al^{3+}$  ve srovnání s  $Ca^{2+}$ , růst množství volných polyedrů ve tvaru  $(AlO_6)^{9-}$  způsobuje zvětšení elektrostatické síly kapalně strusky.

Kromě toho zvětšení negativního elektrostatického náboje aniontových skupin o část iontů ve tvaru  $(AlO_4)^{5-}$  způsobuje zvětšení přitažlivých sil mezi kaitonty a anionty.

Jestliže se zvětší obsah  $Al_2O_3$ , obě formy  $Al^{3+}$  ( $Al_{IV}$  a  $Al_{VI}$ ) zvýší elektrostatickou sílu mřížky a to může vést ke zvýšení teploty krystalizace strusky. Proto je struska o vysokém obsahu  $Al_2O_3$  velmi pohyblivá při vysoké teplotě, zatímco při relativně nízké teplotě zůstává viskózní.

Viskozitu strusky s vysokým obsahem  $Al_2O_3$  lze zvýšit třemi způsoby:

1. zmenšením množství  $Al^{3+}$  přidáním čeriv k vysokopecní vsázce,
2. zvýšením teploty strusky, aby se zmenšila elektrostatická síla mřížky,
3. přidáním některých prvků, které ve strusce zeslabí vazby v celé mřížce.



Obr. 5. Izokony viskozity při 1900 °C, složení ve hmot. %.

## 5. Vztah mezi strukturou strusky a teplotou krystalizace

Rozměry diskretních aniontů mají vliv na viskozitu strusky, zatímco elektrostatické interakční síly mezi ionty rozhodujícím způsobem ovlivňují krystalizační teplotu strusky. Tato interakční síla závisí na mocenství kationtů, na afinitě každého prvku ke kyslíku a na negativním elektrickém náboji diskretních aniontů.

Na druhé straně, čím menší jsou rozměry diskretních aniontů, čím větší je množství volných kationtů (které je obklopují), čím větší je obsah  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve strusce, tím větší je také počet iontů  $\text{Al}^{3+}$  v obou formách ( $\text{Al}_{\text{IV}}$ ,  $\text{Al}_{\text{VI}}$ ).

Z této skutečnosti lze učinit závěr, že všechny strusky v tomto případě mají vysokou teplotu krystalizace. Na diagramu zóny *A* a *C* přísluší vysoké teplotě vzhledem k velkému množství volných kationtů  $\text{Ca}^{2+}$  (zóna *A*) a kationtů  $\text{Al}^{3+}$  (zóna *C*). Pouze zóna *B* přísluší nízké teplotě krystalizace.

Požadavek nízké viskozity a teploty krystalizace je splněn pouze tehdy, když strusky ve spodním sektoru zóny *B* odpovídají složením vysokopecní strusce (obr. 5).

### ZÁVĚR

1. V molárním ternárním diagramu ( $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ) přísluší všechny kolmice na základnu diagramu stanovené hodnotě  $O/R$ . Amfoterní charakter  $\text{Al}_2\text{O}_3$  závisí pouze na poměru  $O/R$ , nezávisí však na  $\text{MO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Vznik polyedrů  $(\text{AlO}_4)^{5-}$  a  $(\text{AlO}_6)^{9-}$  začíná, když  $O/R < 4$  a nedochází k němu, když  $\text{MO}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1$  nebo 2.

2. V každém konkrétním případě lze množství iontů  $\text{Al}^{3+}$  v koordinaci 4 a 6 vypočítat srovnáním příslušných binárních a ternárních diagramů aktivační energie nebo užitím experimentálního diagramu Turdoganova.

3. Ternární diagram  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  lze rozdělit do tří zón s touto iontovou strukturou:

- a)  $O/R_r \geq 4$ :  $[(\text{Si}, \text{Al}) \text{O}_4]^{(4+5)-}$ ;  $\text{O}^{2-}$ ;  $\text{Ca}^{2+}$
- b)  $4 > O/R_r > 3$ :  $\text{Ca}^{2+}$ ;  $\text{Al}_{\text{VI}}^{3+}$ ;  $[(\text{Si}, \text{Al}) \text{O}_4]^{(4+5)-}$ ;  $[(\text{Si}, \text{Al})_3 \text{O}_9]^{(6+9)-}$
- c)  $3 \geq O/R_r$ : kruhová mřížka  $[(\text{Si}, \text{Al})_n \text{O}_{2n+3}]^{(6+6+n)-}$ ;  $\text{Ca}^{2+}$ ;  $\text{Al}_{\text{VI}}^{3+}$ .

4. Viskozita strusky je nepřímě úměrná poměru  $O/R_r$ ; čím je větší tento poměr, tím je menší viskozita.

5. Teplota krystalizace závisí přímo úměrně na množství volných kationtů, afinitě každého prvku ke kyslíku, mocenství kationtů a elektrickém náboji aniontů.

### Literatura

- [1] Nguyen Van Loc: Studie tvorby vysokopecní strusky (v ruštině). Disertační doktorská práce, 1968, Vietnam.
- [2] Rossin R., Bersan J., Urbain C.: *Rév. Hautes Températures et Réfract.* 1, 159 (1964).
- [3] Bockris J. O'M., Lowe D. C.: *Proceedings Royal Soc.*, 226, 423 (1954).
- [4] Bockris J. O'M., Mackenzie J. D., Kitchener J. A.: *Trans. Farad. Soc.* 51, 1734 (1955).
- [5] Kozakevič P.: *Rév. de Métallurgie* 1 (1960).
- [6] Kozakevič P.: *Rév. de Métallurgie* 1 (1967).
- [7] Turdogan E. T., Bills P. M.: *Ceram. Bulletin*, 39, No 11 (1960).



АМФОТЕРНЫЙ ХАРАКТЕР  $Al_2O_3$  В СИСТЕМЕ  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 

Нгуйен Ван Лок

*Институт для исследования материалов, Национальный центр научного исследования, Вьетнам*

Одним из наиболее важных свойств доменного шлака является его вязкость при высоких температурах, на которую преимущественно оказывает влияние содержание  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$ . Однако оксид трехвалентного алюминия может встречаться в доменном шлаке или в координации 4 или 6. При степени координации 4 образуются полиэдры  $(AlO_4)^5-$ , а при степени координации 6 полиэдры  $(AlO_6)^9-$ , которые на величину вязкости оказывают неодинаковое влияние. Поэтому решающим является не только абсолютное содержание  $Al_2O_3$  в расплаве шлака, но и его степень координации. Было установлено, что в расплаве шлака при высоких температурах присутствующий  $Al_2O_3$  в координации 4 можно эквивалентно заменять оксидом четырехвалентного кремния в отношении 1 моль  $Al_2O_3$  на 2 моля  $SiO_2$ . При одинаковом содержании  $Al_2O_3$  в шлаке величина вязкости далее зависит, кроме общего содержания  $Al_2O_3$ , также от степени его координации. В предлагаемой работе рассматриваются возможности количественного определения обеих приводимых форм координации  $Al_2O_3$  в шлаке с возможностью предположения о вязкости и температуре кристаллизации шлака при высоких температурах.

*Рис. 1. Кривые эквивалентной энергии активации в тернарной диаграмме  $SiO_2-Al_2O_3-CaO$  (молярный состав).*

*Рис. 2. Зависимость энергии активации вязкого течения от состава силикатной системы.*

*Рис. 3. Зависимость вязкости шлака в системе  $CaO-SiO_2-Al_2O_3$  при температуре  $1900^\circ C$  от химического состава согласно Козакевичу (молярный состав).*

*Рис. 4. Степень эквивалентности  $(N_a)SiO_2$  и  $Al_2O_3$  в зависимости от молярной концентрации  $Al_2O_3$  и молярного отношения  $Al_2O_3/CaO$  в расплавах составом  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ .*

*Рис. 5. Изокомы вязкости при температуре  $1900^\circ C$  состав в % по объему.*

AMPHOTERIC CHARACTER OF  $Al_2O_3$  IN THE SYSTEM  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 

Nguyen Van Loc

*Institute for Research of Materials, National Centre of Scientific Research, Hanoi, Vietnam*

The high-temperature viscosity of blast-furnace slag, which is mostly affected by its  $SiO_2$  and  $Al_2O_3$  content, is one of the most important properties. However, aluminium oxide in molten slag may arise either in coordination 4 or 6.  $AlO_4^5-$  polyhedra form at coordination degree 4, and  $AlO_6^9-$  polyhedra at coordination degree 6; the two types show different effects on viscosity. It was found that in slag melts at high temperatures, the  $Al_2O_3$  present in coordination 4 can be equivalently replaced with silica in the ratio of 1 mol  $Al_2O_3$  for 2 mols of  $SiO_2$ . At the same content of  $Al_2O_3$  in slag, its viscosity further depends, in addition to the total alumina content, also on the degree of its coordination. The paper deals with the possibility of quantitative determination of the two coordination forms of  $Al_2O_3$  in slag as a means for precasting viscosity and crystallization temperatures of slag at high temperatures.

*Fig. 1. Curves of equivalent activation energy in the  $SiO_2-Al_2O_3-CaO$  ternary diagram (molar composition).*

*Fig. 2. Activation energy of viscous flow vs. composition of the silicate system.*

*Fig. 3. Viscosity of slag in the system  $CaO-SiO_2-Al_2O_3$  at  $1900^\circ C$  vs. its chemical composition after Kazakevich (molar composition).*

*Fig. 4. Equivalency degree  $(N_a)$  of  $SiO_2$  and  $Al_2O_3$  in terms of the molar concentration of  $Al_2O_3$  and the  $Al_2O_3/CaO$  molar ratio, in melts having the composition  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ .*

*Fig. 5. Isoviscosity curves at  $1900^\circ C$ , composition in wt. %.*