

С. Е. Баранцева, Л. А. Жунина, Ю. М. Костюнин

**ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРОЕКТИРОВАНИЯ  
СОСТАВОВ ШЛАКОСИТАЛЛОВ С ЗАДАННОЙ  
КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗОЙ В СИСТЕМЕ  
 $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CaO—MgO} + (\text{R}_2\text{O}_3, \text{R}_2\text{O})$**

При синтезе стеклокристаллических материалов одним из важнейших факторов, влияющих на физико-химические свойства, является фазовый состав [69].

Задачей настоящего исследования является выяснение возможности проектирования оптимальных составов шлакоситаллов с заданной мономинеральной пироксеновой кристаллической фазой на основе системы  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CaO—MgO} + (\text{R}_2\text{O}_3, \text{R}_2\text{O})$  и установление взаимосвязи кристаллохимического параметра  $R$  [222—224] с характером структуры.

Вопросом оптимизации составов и структуры конечных доменных шлаков на протяжении плавки и определением связи кристаллохимического параметра  $R$  с составом и свойствами занимались Е. В. Ермолаева с сотрудниками [222—224]. С применением расчетов на ЭВМ «Минск-2» были определены оптимальные составы доменных шлаков и даны практические рекомендации для разработки метода корректировки их составов при изменении сырьевых материалов и технологических условий [224]. Установлено, что в присутствии крупных катионов  $\text{Ca}^{2+}$  в расплавах шлаков системы  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CaO—MgO}$ , кроме атомов Si, в тетраэдрическую координацию становится половина атомов Al, изоморфно замещая Si в диортогруппах  $[\text{Si}_2\text{O}_7]$  и образуя группы  $[\text{SiAlO}_7]$ . При этом на каждый ион Al, находящийся в диортогруппах  $[\text{SiAlO}_7]$ , в расплаве приходится один ион алюминия в катионной части молекул.

Исходя из этого, кислородное число расплавов доменных шлаков определено как  $R = \frac{0}{\text{Si} + 0,5\text{Al}}$ . При таком способе выражения кислородное число шлаков является кристаллохимическим параметром  $R$ , определяющим структуру и свойства шлаков [224].

Двойкая роль алюминия в металлургических шлаках объясняется способностью его выполнять различные структурные функции. Структура сложных расплавов обусловлена соотношением химических связей кислорода с различными электроположительными элементами. Кремний в них всегда характеризуется прочной

направленной связью и действует только как активный стеклообразователь, кальций со слабой ненаправленной связью — всегда модификатор, а алюминий изменяет свою структурную роль в зависимости от соотношения прочих компонентов [225].

При наличии достаточного количества ионов кислорода в присутствии катионов, способных нейтрализовать избыточный заряд алюмокислородных тетраэдров, последние могут полимеризоваться за счет взаимного сочленения вершинами аналогично кремнекислородным тетраэдрам. Степень полимеризации кремнекислородных тетраэдров от изолированного тетраэдра до бесконечного кремнекислородного каркаса определяется отношением количества кислорода к кремнию. Вся гамма полимерных структур от каркаса до изолированного тетраэдра заключена между отношениями  $O/Si$ , равными 2—4 [226—229], а кристаллохимический параметр  $R=O/Si$  отражает в определенной степени характер структуры силикатов, состояние главнейших структурных единиц — кремнекислородных тетраэдров.

На основании изучения природных минералов [225] обнаружено, что алюмокислородные тетраэдры способны участвовать в построении сложно полимеризованных структур только совместно с кремнекислородными тетраэдрами, причем алюмокислородные тетраэдры в этих структурах являются слабыми звеньями. В каркасных структурах содержится до 50% алюмокислородных тетраэдров [224], в лентах и цепях — до 25% [225], в островных присутствие их возможно лишь в крупных кольцах, а изолированные алюмокислородные тетраэдры не найдены ни в одном природном минерале.

Исходя из вышеизложенного, нами была учтена двоякая роль алюминия и при задании на ЭВМ «Минск-22» приняты следующие условия.

1. Для пределов концентраций окислов  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Na_2O$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MnO$   $R$  (шаг варьирования) был принят 1; 0,5; 1; 1; 0,5; 0,5; 0,2 (соответственно). Количество  $TiO_2$ ,  $FeO$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $S^{2-}$  оставались постоянными и в расчет не принимались.

2. Равенство суммы всех компонентов составляло 100 вес. %.

3. Кислородное число (кристаллохимический параметр)  $R=O/Si+0,25 Al$ .

4. Соблюдалось молярное и весовое соотношение  $CaO:MgO:2SiO_2$ , такое же, как для диопсида.

Основным определяющим условием расчета является величина кислородного числа  $R$ . Поскольку для одномерных цепочных комплексов  $[SiO_3]_n^{2-}$  отношение  $O/Si=3$  [37, 226—229], выражение в нашем случае приняло следующий вид:

$$R = \left[ \frac{CaO}{56,1} + \frac{2SiO_2}{60,1} + \frac{3Cr_2O_3}{152} + \frac{MgO}{40,3} + \frac{Na_2O}{61,98} + \frac{3Fe_2O_3}{159,69} + \frac{3Al_2O_3}{102} \right] : \left[ \frac{SiO_2}{60,1} + \frac{0,5Al_2O_3}{102} \right] = 3,0.$$

Из условий задачи, учитывая пределы компонентов и шаг варьирования  $h$ , следовало, что возможных размещений было более 4 миллионов. Такое количество вариантов рассчитать обычными методами не представляется возможным, поэтому решение этой задачи выполнено на ЭВМ «Минск-22». Без соблюдения условия 4 вариантов, удовлетворяющих условиями 1, 2 и 3, получено такое огромное количество, что обработать их экспериментально невозможно. Число нужных вариантов значительно сократилось при выполнении условия 4. Групп MgO/CaO, удовлетворяющих этому условию, оказалось 37.

При обработке результатов нами установлено, что решающее влияние на  $R$  оказывают количества окислов  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$ . Были выбраны те количества этих окислов (при соблюдении весовых количеств  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  из 37 полученных групп), которые оставались постоянными. Вследствие этого значения пределов окислов сократилось до:  $\text{SiO}_2$  55—57;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  8,5;  $\text{Na}_2\text{O}$  4—5;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  4%, а количество групп MgO/CaO было равно 37.

На основании результатов расчетов и для их проверки нами была сварена серия стекол на основе доменного шлака, количество которого колебалось от 32 до 55% по мере перехода от I-й группы  $\left(\frac{12,1}{16,7}\right)$  к 37-й  $\left(\frac{18,1}{25,0}\right)$ . Все стекла хорошо сваривались при  $1450^\circ$  в течение 1 часа. После термической обработки при  $950^\circ$  (максимальной) установлено, что характер структуры (рис. 1) в зависимости от группы MgO/CaO существенно меняется. Структура укрупняется, размер кристаллов увеличивается от  $\sim 1$  мк (для I-й группы), до  $\sim 5$  мк (для 37-й группы).

По данным рентгенофазового анализа (рис. 2) кристаллическая фаза, формирующаяся в стекле при термической обработке, остается постоянной и представляет собой пироксеновый твердый раствор типа авгита. Укрупнение кристаллов, по-видимому, можно объяснить приближением соотношения  $\text{CaO}:\text{MgO}:2\text{SiO}_2$  к стехиометрическому (для диопсида), что облегчает кристаллизацию и вызывает активный рост кристаллов.

По технологическим и некоторым физико-механическим свойствам в качестве оптимальных весовых соотношений MgO/CaO выбраны группы 1—5. На основе спроектированных оптимальных составов шлаковых стекол 1—5-й групп синтезирован пироксеновый шлакоситалл ПШ-75 с повышенными (по сравнению с волластонитовым шлакоситаллом № 2) значениями химических и термических свойств.

В результате проведенных исследований и расчетов на ЭВМ «Минск-22» установлено следующее.

Применение расчета на ЭВМ «Минск-22» по заранее заданным математическим условиям позволило уточнить оптимальную область составов стекол для синтеза на их основе пироксеновых шлакоситаллов, а также установить оптимальное наиболее целе-

сообразное соотношение  $MgO/CaO$ , обеспечивающее выделение мономинеральной пироксеновой фазы в ситалле.

Проведенное исследование подтвердило связь кристаллохимического параметра  $R$  с составом исходного стекла и видом выделяющейся кристаллической фазы, а также позволило установить зависимость характера структуры от величины соотношения основных компонентов ( $CaO$  и  $MgO$ ) задаваемой фазы.

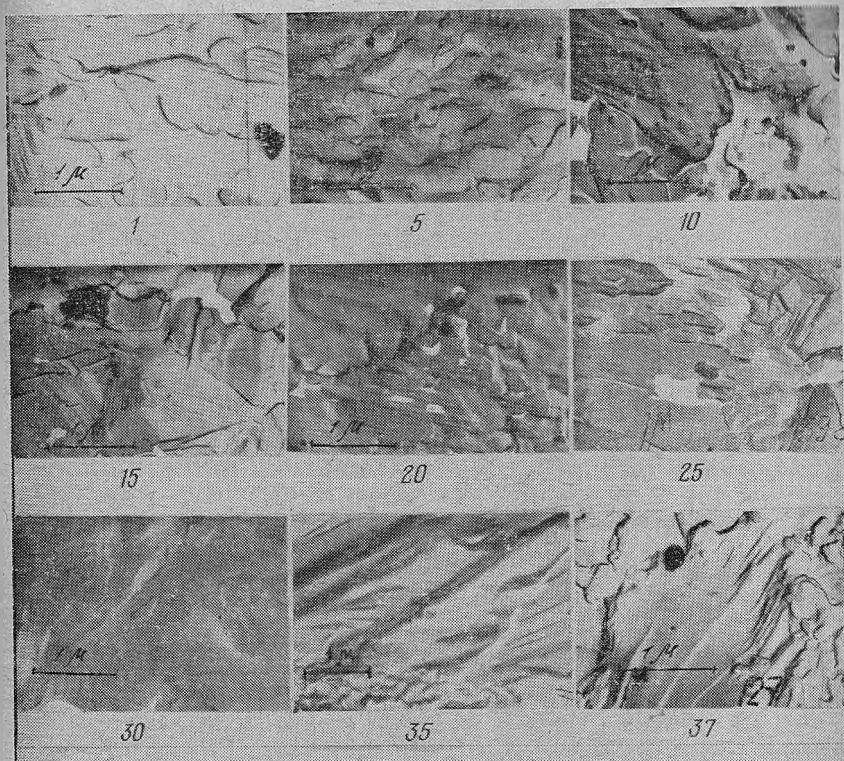


Рис. 1. Электронномикрофотографии шлаковых стекол 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 и 37-й групп, термообработанных при  $950^{\circ}C$  в течение 1 часа.

Результаты, полученные на ЭВМ «Минск-22», подтверждены экспериментальными данными (рентгенофазовым анализом, электронно-микроскопическими исследованиями).

Результаты проведенной работы показали, что проектирование составов шлакситаллов с заданной пироксеновой мономинеральной кристаллической фазой позволяет во много раз сократить экспериментальные исследования, а также расчетную часть работ, проводимых в области исследования и синтеза стеклокристаллических материалов на основе стекол сложного состава.

