

Л и т е р а т у р а

1. Машкович М.Д. — В сб.: Физика твердого тела, вып.6, 1964, 1862—1865.
2. Сканави Г.И. Физика диэлектриков. М.-Л., 1949.
3. Сканави Г.И. — "Изв. АН СССР. Сер. физ", 24, 2, 1960, 124—131.
4. Машкович М.Д. Электрические свойства неорганических диэлектриков в диапазоне СВЧ. М., 1969.
5. Косман М.С., Созина И.И. — ЖЭТФ, вып. 4, 17, 1947.

В.Д. Мазуренко, Л.В. Девяткова

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКОЛ И ПРОДУКТОВ ИХ ТЕРМООБРАБОТКИ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ШЛАКА

Шлаки комбината "Буруктальский никельный завод" относятся к поликомпонентной системе $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Они имеют следующий химический состав (мас. %): SiO_2 53,0; CaO 1,0; MgO 22,0; FeO 11,0; Al_2O_3 10,0; Cr_2O_3 3,0. Основной характер этих шлаков обуславливает образование в них наряду с диоксидом богатых кальцием силикатов-мелилитов [1]. Наличие же в составе шлака значительного количества Cr_2O_3 (до 3,0%) способствует образованию хромшпинелидов. Кристаллы хромшпинелидов в шлакоситаллах вызывают, в свою очередь, кристаллизацию пироксена [2].

Эпитаксиальному росту пироксена на хромшпинелидах способствует близость линейных параметров их кристаллических решеток и общность их природы, допускающая возможность образования между ними твердых растворов. Температура обработки стекол при этом должна быть достаточно высокой, чтобы обеспечить "укладку" цепочечных кремнекислородных анионов в кристаллическую решетку [2].

Известно [3], что наибольшую склонность к кристаллизации обнаруживают стекла пироксеновых составов с повышенным содержанием окислов железа. Они пригодны для получения шлакоситаллов без введения специальных нуклеирующих добавок [4 - 6]. Особенностью же стекол на основе никелевого шлака является их способность к объемной тонкозернистой кристаллизации в широком температурном интервале.

С целью выяснения возможности использования шлаков комбината "Буруктальский никельный завод" для синтеза стекол и стеклокристаллических материалов нами проведено исследование их свойств и структуры.

Варка стекол на основе шлака и подшихтовочных материалов (песка, мела и доломита) проводилась в фарфоровых 250-граммовых тиглях в лабораторной печи муфельного типа, отапливаемой естественным газом. Максимальная температура варки 1420°C с выдержкой 1 ч. Поскольку при 1200°C наблюдалось интенсивное вспенивание, то при этой температуре делалась одночасовая выдержка для завершения процессов диссоциации и только тогда производился дальнейший подъем температуры. Было синтезировано 72 состава (3 серии по 24 состава в каждой) содержащих 55, 60 и 65 мас. % шлака.

Анализ варочных и выработочных свойств показал, что хорошо проварились и осветились стекла I серии, синтезированные с 55 мас. % шлака. Во II серии из 24 синтезированных составов получено 7 стекол, которые хорошо проварились и осветлились. В этих стеклах присутствует 60 % шлака. В составах обеих серий, содержащих около 67 мас. % SiO_2 и 20 мас. % $\text{CaO} + \text{MgO}$ образуется спек. Увеличение содержания SiO_2 за счет сокращения CaO усиливает кристаллизационные свойства стекол этих серий. Хорошо проварились и осветлились стекла III серии, содержащие 65% шлака, около 50% SiO_2 и 35 - 40% $\text{CaO} + \text{MgO}$. Стекла с иным соотношением этих окислов кристаллизуются при выработке.

Для всех трех серий наблюдается закономерность, связанная с возрастанием кристаллизационной способности стекол при выработке по мере увеличения количества вводимого в них шлака. Это обстоятельство, как подтверждается [3 - 6], обусловлено тем, что увеличение содержания шлака влечет за собой введение возрастающего количества окислов железа, стимулирующих кристаллизацию. Увеличивается при этом также и количество Cr_2O_3 , инициирующего этот процесс.

Вязкость стекол определялась визуально. Они - жидкотекучи и относительно медленно твердеют.

Выработка стекол проводилась методом отливки на металлическую плиту. Изготовленные образцы были исследованы на кристаллизационную способность и некоторые другие свойства. Была изучена также структура прошедших тепловую обработку образцов.

Кристаллизационная способность (КС) стекол определялась методом стабильного падения температур в градиентной печи в интервале 600 – 1200°С с выдержкой два часа.

График зависимости КС от химического состава и температуры приведен на рис. 1.

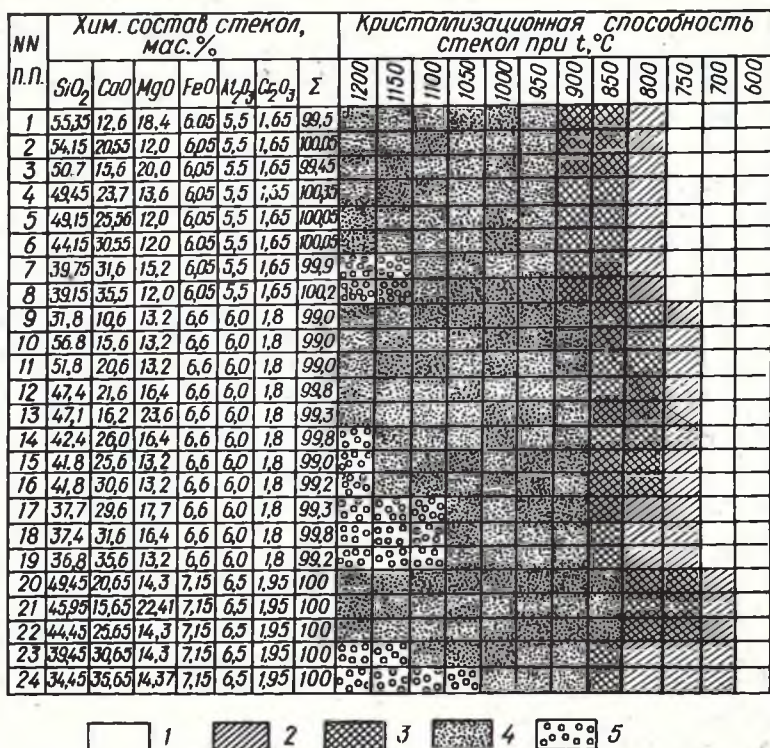


Рис. 1. График зависимости кристаллизационной способности стекол от химического состава и температуры: 1—исх. стекло; 2—крупнокристаллическое; 3—среднекристаллическое; 4—мелкокристаллическое; 5—расплав.

Из графика видно, что наиболее широкий интервал кристаллизации (700 – 1200°С) имеют стекла (20 – 24), содержащие 65% шлака. Для стекол 9 – 19, содержащих 60% шлака, этот интервал несколько сужается (750 – 1200°С). Стекла 1 – 8, содержащие 55% шлака, кристаллизуются в интервале 800 – 1200°С. Такая же закономерность, связанная с влиянием количества

шлака, наблюдается и в отношении характера структуры образцов. Наиболее широкий температурный интервал мелкокристаллических образований характерен для стекол с 65% шлака. Полученные данные подтверждают результаты других авторов [3 - 6] об иницирующем влиянии окислов железа, количество ко-

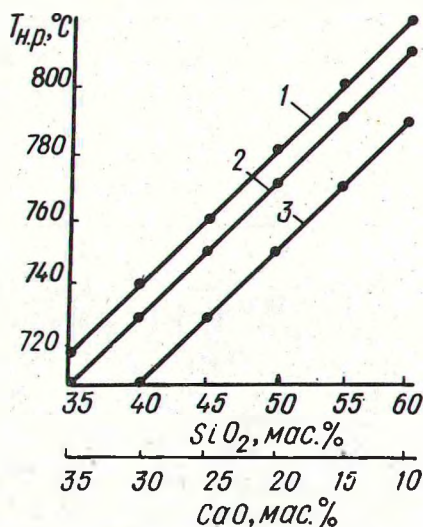


Рис. 2. График зависимости температуры начала размягчения стекол от содержания шлака, SiO_2 и CaO :

1—55; 2—60 и 3—65% шлака.

торого возрастает по мере увеличения содержания вводимого шлака. Отдельные стекла, содержащие 34 - 42% SiO_2 , при температурах 1100°C и выше образуют расплав. Исследование кристаллизационной способности показало, что все шлаковые стекла легко кристаллизуются.

Температура начала размягчения определялась методом погружения металлического стержня в образец стекла. График зависимости температуры начала размягчения от содержания SiO_2 , CaO и шлака приведен на рис. 2. Анализ этих данных позволил установить, что она повышается с увеличением содержания SiO_2 и уменьшением CaO . Возрастающее количество шлака приводит к понижению ее значений.

Для сопоставления свойств стекол и полученных на их основе продуктов кристаллизации была произведена термообработка оптимальных образцов.

При разработке режима тепловой обработки принимались во внимание данные ДТА, который проводился на дериватографе системы Паулик и Эрдей (Венгрия) чувствительностью 1 : 10. Для препаратов использовались платиновые тигли. Было уста-

Табл. 1. Свойства образца, прошедшего термообработку

Материал	Свойства		
	плотность, г/см ³	температура начала раз- мягчения, °С	химстойкость, % по- тери веса в:
Стекло	2,65	820	воде 0,95 - 2,0; 2н Na ₂ CO ₃ 0,8 - 2,3
Закристалли- зованный образец	3,20	1100	воде 0,45 - 1,67; 2н Na ₂ CO ₃ 0,6 - 1,95

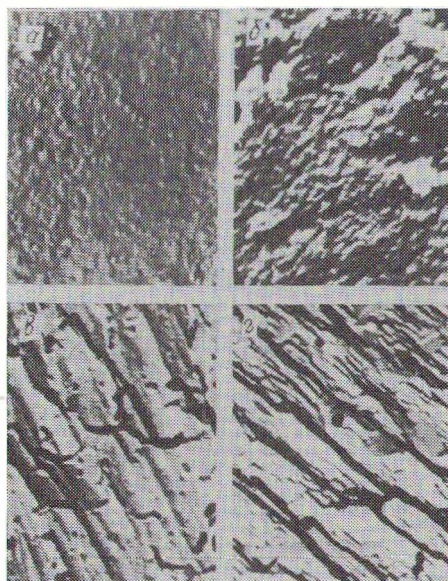


Рис. 3. Электронные микрофотографии продуктов термообработки шлакового стекла: а--700, б--800, в--1000, г--1200°С.

новлено, что максимум экзоэффекта, характеризующего процесс кристаллизации, наблюдается при $t \cong 900^\circ\text{C}$. Эта же закономерность подтверждается и данными градиентной кристаллизации. Для образцов с большим количеством (1,95%) инициатора кристаллизации (Cr_2O_3), максимум экзоэффекта наблюдался при температуре на 20° ниже и составил 880°C , что подтверждает иницирующее влияние окиси хрома на процесс кристаллизации.

На основании проведенных опытов был разработан режим температурно-временной обработки шлаковых стекол.

Для прошедших термообработку образцов изучены некоторые свойства, структура и фазовый состав. Методика определения та же, что и для стекол. Проведенные опыты показали, что они имеют более высокие численные значения свойств, чем исходное стекло (табл. 1).

Структура продуктов тепловой обработки стекол исследовалась на электронном микроскопе УЭМВ-100 методом платино-угольных реплик (разрешающая способность микроскопа 10 \AA , ускоряющее напряжение 75 кВ , вакуум $4 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.

На рис. 3 (а - г) представлены электронные микрофотографии образца, содержащего 60% шлака. При температуре 700°C наблюдается ярко выраженная ликвация, усиливающаяся при 800°C . При $1000 - 1200^\circ \text{C}$ образуются закономерно расположенные индивиды с размером отдельных кристаллов около $0,5 \text{ мкм}$.

Рентгенофазовый анализ проводился на установке УРС-50И с железным антикатодом излучения FeK_α (фильтр из марганца). Расшифровка рентгенограмм осуществлялась с использованием картотеки и рентгенометрического определителя минералов.

Основные максимумы на рентгенограмме соответствуют межплоскостным расстояниям твердого раствора на основе диоксида. Кроме того, имеются пики, характерные для окерманита или мелилита (рис. 4).

На основании проведенного исследования можно сделать следующие основные выводы.

1. Получены стекла в широком диапазоне составов, содержащие 55, 60 и 65 мас. % шлака.

2. Большинство стекол хорошо кристаллизуется в температурном интервале $900 - 1200^\circ \text{C}$, что дает предпосылки для получения на их основе стеклокристаллических материалов.

3. Температура начала размягчения для большинства стекол лежит в пределах $700 - 800^\circ \text{C}$.

4. Стекла устойчивы к воде и щелочи и могут быть рекомендованы для изготовления на их основе стеклокристаллических материалов, применяемых в химической промышленности (футеровочных плиток, деталей аппаратов) и т.д.

5. На основании данных градиентной кристаллизации, ДТА и изучения некоторых свойств разработан режим термообработки стекол.

6. Получены стеклокристаллические материалы, для которых изучены некоторые физико-химические свойства, структура и фазовый состав. Анализ свойств показал, что указанные мате-

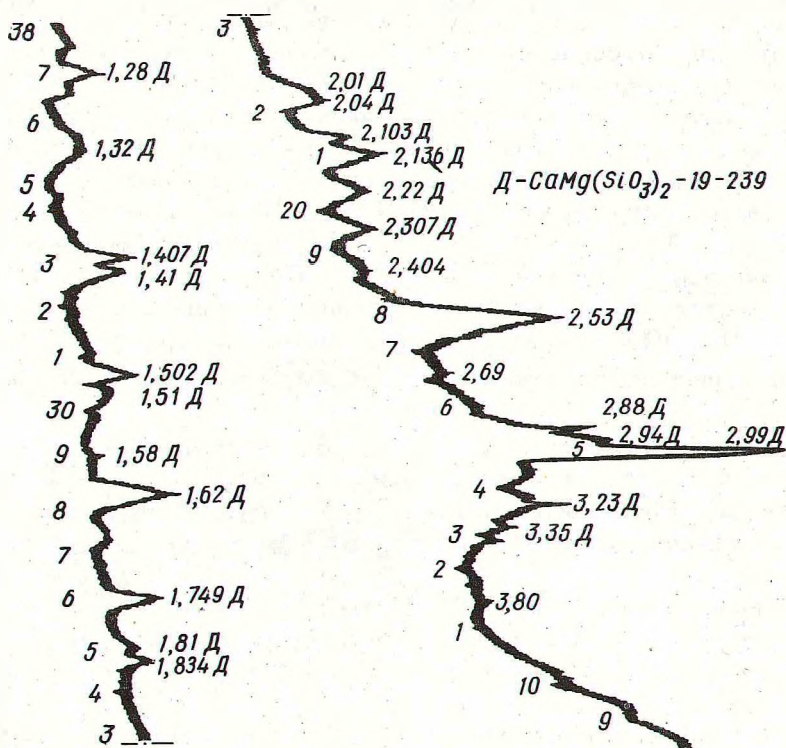


Рис. 4. Рентгенограмма продуктов термообработки стекла, содержащего 60% шлака. Д-- диоксидоподобная фаза.

риалы могут найти применение в химической промышленности как заменители дорогостоящих металлов, применяемых для футеровки и изготовления емкостей и аппаратов.

Л и т е р а т у р а

1. Есин О.А., Гельд П.В. - Физическая химия пирометаллургических процессов, ч. 2. М., 1966.
2. Кручинин Ю. Д., Кручинина Л.П., Устьянцова Т.А. - Неорганические материалы, 8, 1972, 911.
3. Павлушкин Н.М., Нурбеков

Т.Д. - В сб.: Стеклообразные системы и новые стекла на их основе. М., 1971. 4. Павлушкин Н.М., Саркисов П.Д., Левина В.С. - Тр. МХТИ им. Менделеева, вып. 68, 1971, с. 45 - 48. 5. Стадник А.А., Саркисов П.Д. - Тр. МХТИ им. Менделеева, вып. 50, с. 119 - 121. 6. Кручинин Ю.Д., Кручинина Л.П., Кузнецова О.В. - Тр. УПИ им. Кирова. Свердловск, 1972, 18 - 20.

Л.А. Жунина, Г.Г. Скрипко, А.К. Бабосова,
Н.П. Гришина, В.К. Чирвон

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА ОЛОВСОДЕРЖАЩИХ СТЕКОЛ ПО МЕРЕ ИХ ТЕРМООБРАБОТКИ

Известно, что структура и свойства ситалла определяются условиями термообработки ситализируемого стекла, от которых зависят ликвация, образование и количество кристаллических центров, рост кристаллов, вид минеральной фазы, количественное соотношение кристаллической и стеклообразной фаз и другие факторы.

Выявление взаимосвязи между структурой, фазовым составом и свойствами продуктов кристаллизации стекла позволяет глубже изучить механизм этого процесса и с научной точки зрения обоснованно подойти к разработке оптимальных параметров кристаллизации стекол с целью получения ситаллов.

В соответствии с анализом литературных данных по катализированной кристаллизации [1—3] и на основании систематического апробирования ряда различных видов и концентраций стимуляторов кристаллизации (как отдельных, так и их сочетаний) (табл. 1) для ранее разработанного нами состава оловосодержащего стекла в системе $\text{SiO}_2 - \text{MgO} (\text{SnO}_2) - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ был подобран стимулятор кристаллизации фтор. Установлено, что только его введение вызывает объемную кристаллизацию данного стекла.

С целью разработки режима ситализации оптимального состава оловосодержащего стекла было проведено исследование структуры и фазового состава данного стекла по мере его термообработки. Условия термообработки для всех образцов соб-