

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ФАЗОВЫХ
ПРЕВРАЩЕНИЙ, ПРОИСХОДЯЩИХ В ПРОЦЕССЕ
ТЕРМООБРАБОТКИ СТЕКЛА, ПОЛУЧЕННОГО НА ОСНОВЕ
ШЛАКА ФЕРРОХРОМОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

С целью разработки оптимального режима ситаллизации стекла и получения шлакоситалла [1, 2] нами исследовалось влияние термообработки на изменение структуры и фазового состава продуктов кристаллизации оптимального состава стекла, разработанного на основе шлака феррохромового производства состава (в мас. %): SiO_2 - 30,3; Al_2O_3 - 22,0; MgO - 35,5; Fe_2O_3 - 1,4; CaO - 2,9; Cr_2O_3 - 4,5; MnO - 2,0; R_2O - 0,3, подшихтованного песком, мелом, содой, хлористым натрием. Термическая обработка проводилась в интервале 700 - 1100°C с шагом варьирования 40°C. Выдержка на каждой из ступеней составляла 2 ч. Исследование структуры стекла и продуктов его кристаллизации проводили на электронном микроскопе УЭМВ-100К; изучение фазового состава - на приборах ДРОН-1,5 и UR-20.

Исследование структуры исходного стекла показало наличие микронеоднородностей в виде капель размером 0,04 мкм, равномерно распределенных по всему объему стекла. ИК-спектр стекла представлен двумя широкими полосами поглощения в области 1200-900 и 600-400 см^{-1} (рис. 1). Положение основной полосы поглощения в области 1100-1060 см^{-1} свидетельствует о каркасном строении основных структурных кремнекислородных группировок [3].

Термическая обработка при $700-740^{\circ}\text{C}$ приводит к увеличению числа капель и их размеров до $0,1\ \mu\text{м}$ и образованию областей слияния капель. Поскольку стекла при указанных температурах рентгеноаморфны, то, по-видимому, их возникновение вызвано процессами химической дифференциации стекла - ликвацией [4]. Дифференциация полос поглощения на ИК-спектрах стекол (см. рис. 1) при 700 и 740°C в области $1200-1000\ \text{см}^{-1}$ и появление полос поглощения с плечом $1060\ \text{см}^{-1}$ и $1020\ \text{см}^{-1}$ обусловлено образованием в структуре группировок слоистого типа ($1060\ \text{см}^{-1}$) и группировок, по своему строению приближающихся к дисиликатам ($1020\ \text{см}^{-1}$) [5, 6].

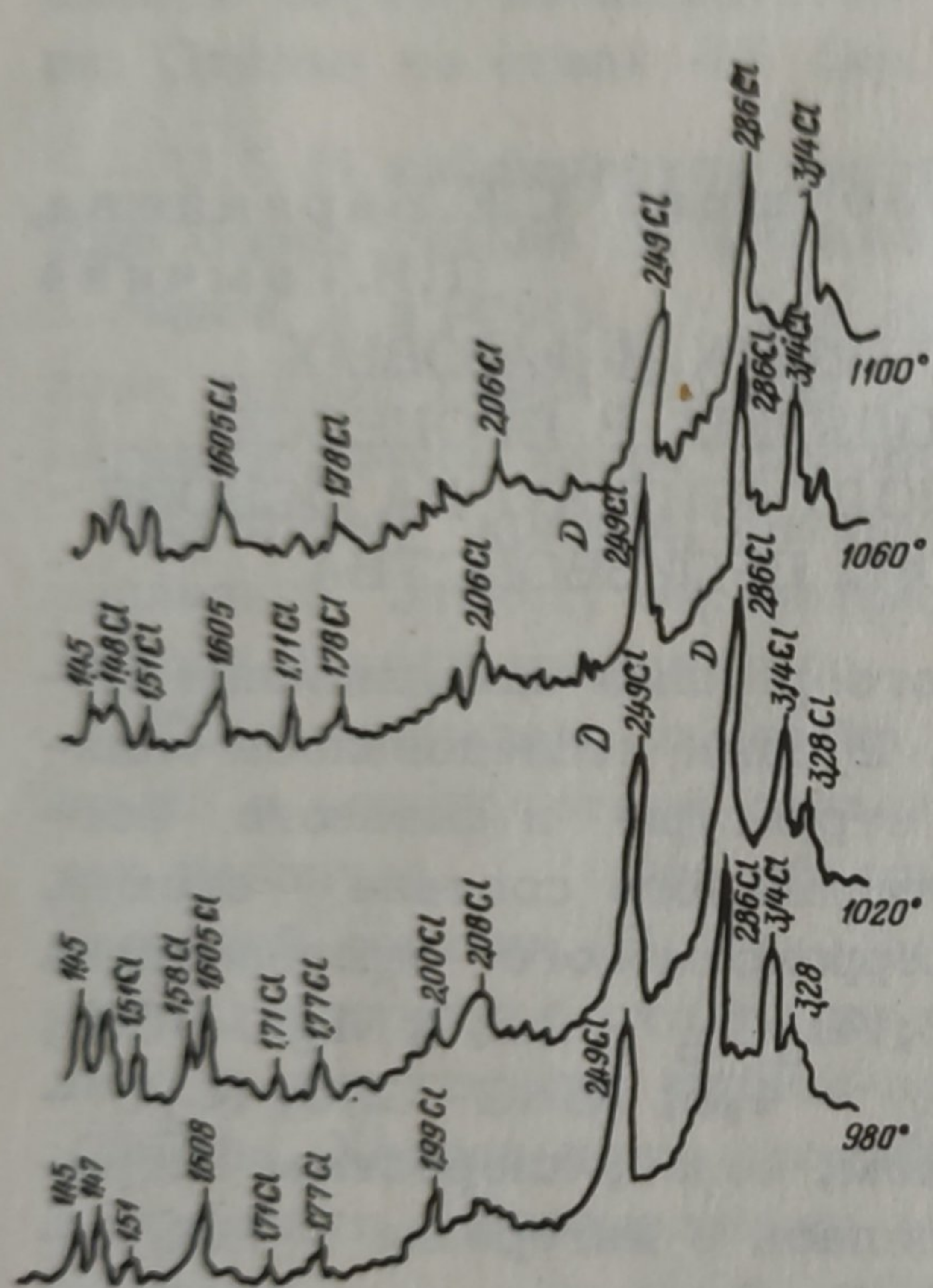


Рис. 1. ИК-спектры стекла и продуктов его кристаллизации в процессе многопозиционной термообработки.

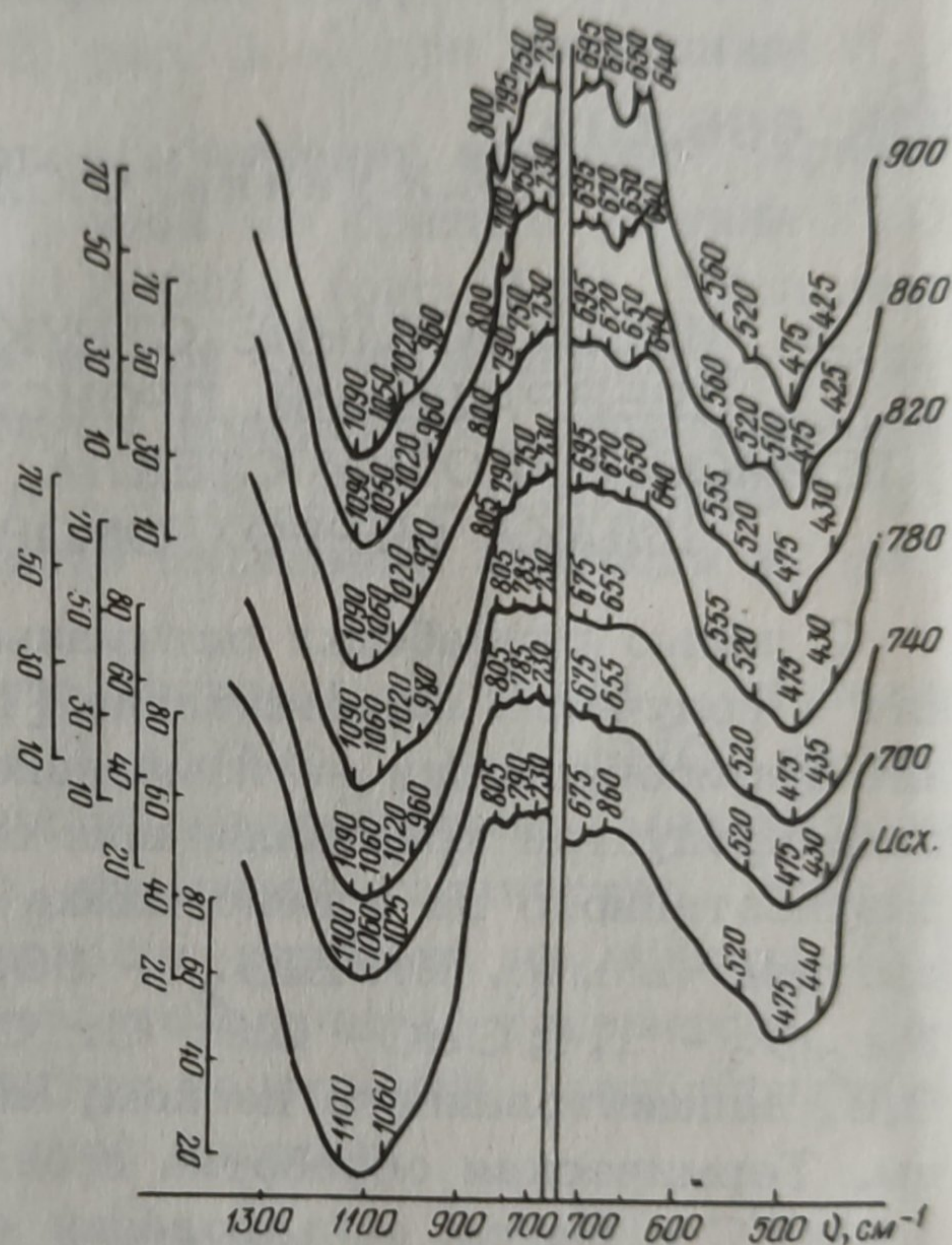


Рис. 2. Рентгенограммы стекла и продуктов его кристаллизации в процессе многопозиционной термообработки.

Стекло, термообработанное при 780°C , характеризуется наличием развитой ликвационной структуры, способствующей образованию обширных поверхностей раздела фаз, которые снижают нуклеационный барьер кристаллизации [7]. Термическая обработка при 780°C , по данным рентгенофазового анализа (см. рис. 2), не приводит к образованию кристаллических фаз в образце. Данные ИК-спектроскопии (см. рис. 1) свидетельствуют о появлении добавочных полос поглощения при 960 и $555\ \text{см}^{-1}$, которые связываются с образованием немостиковых связей Si-

-O (или ионной связи Si - O - Me) и обусловлены появлением группировок, близких к мета- и ортосиликатам [6,8]. Появление этих группировок в структуре продуктов термообработки стекла свидетельствует о наличии кремнекислородных тетраэдров, сгруппированных в цепочки, очевидно, пироксенового типа.

Термическая обработка стекла при 820°C вызывает появление кристаллической фазы в образцах в виде небольших кристаллов кубической формы. Данные рентгенофазового анализа (см. рис. 2) показывают наличие дифракционных максимумов $2,45$ и $2,02 \text{ \AA}$ шпинелидов [14]. Это подтверждается и данными ИК-спектроскопии, так как набор и интенсивность полос поглощения при $420, 515, 560$ и 675 см^{-1} указывают на присутствие связей, характерных для шпинелидных твердых растворов [3,12,13]. С учетом структурной преемственности между исходным сырьем и минеральными фазами, образующимися в кристаллизующемся стекле [9, 10], наличие хромшпинелидов в составе исходного шлака (до 24 мас. %) вызывает их образование и в шлакосодержащем стекле в процессе термической обработки. Образование хромшпинелидов в качестве первичной кристаллической фазы обуславливается их кристаллохимическими и структурными особенностями [1, 11], которые способствуют более интенсивной кристаллизации их из расплавов и стекол соответствующих составов.

Последующая термическая обработка стекла при 860°C приводит к образованию в нем мелкокристаллической структуры с размером кристаллов менее $0,5 \text{ мкм}$, равномерно распределенных по всему объему. Рентгенограмма образца (рис. 2) характеризуется наличием четко выраженных дифракционных максимумов ($3, 14; 2, 87; 2, 50 \text{ \AA}$), близких к стехиометрическому клиноэнстатиту ($3, 17; 2, 87; 2,49 \text{ \AA}$) [14], и отсутствием дифракционных максимумов шпинелидов в результате их растворения в пироксенах [2]. Данные ИК-спектроскопии (см. рис. 1) свидетельствуют также о наличии энстатитового твердого раствора, что подтверждается идентичностью его спектра и спектра синтезированного эталонного клиноэнстатита, а также полным набором соответствующих ему частот поглощения ($1020, 950, 860, 655 \text{ см}^{-1}$) [3]. Некоторый сдвиг поглощения в образцах кристаллизующегося стекла (см. рис. 1) и незначительное изменение дифракционных максимумов на рентгенограммах (см. рис. 2) по сравнению с эталонным клиноэнстатитом свидетельствует об отклонении фазового состава образцов от стехиометрического состава энстатита. Это подтвер-

ждает образование твердого раствора сложного состава на основе диопсида. Причиной формирования твердых растворов на основе клиноэнстатита и диопсида являются особенность их решетки, состав исходного стекла, условия кристаллизации и другие факторы [2].

Термическая обработка стекла в интервале $860-1020^{\circ}\text{C}$ способствует дальнейшему протеканию процесса формирования клиноэнстатитовой фазы. Наиболее интенсивное образование диопсидоподобного твердого раствора наблюдается в интервале температур $980-1020^{\circ}\text{C}$. Это подтверждается наличием мелкокристаллической (0,5) структуры, увеличением интенсивности характеристических полос поглощения (см. рис. 1), наибольшей величиной основных дифракционных максимумов клиноэнстатита (см. рис. 2) и характером изменения свойств продуктов кристаллизации стекла, которые при этих температурах максимальны.

Исследование структуры образцов при 1060 и 1100°C показало рост линейных размеров кристаллов (до $0,5$ мкм) и увеличение количества вторичной стеклофазы. При этом уменьшается на рентгенограммах интенсивность основных дифракционных максимумов клиноэнстатита (см. рис. 2), что свидетельствует об уменьшении кристаллической фазы в этих образцах. Однако характеристические полосы ИК-спектров (см. рис. 1) практически не изменяются в данном интервале температур. Это показывает неизменность фазового состава продуктов кристаллизации стекла. Значения свойств образцов уменьшаются.

Таким образом, исследование структуры продуктов термообработки стекла, полученного на основе шлака феррохромового производства в интервале температур $700-780^{\circ}\text{C}$, показало образование развитой поверхности капельных фаз, очевидно, ликвационного характера.

Изучение фазовых превращений выявило, что формирование основной фазы диопсидоподобного твердого раствора происходит через промежуточную метастабильную шпинелидную фазу. Этим подтверждается идентичность характера различных процессов кристаллизации железосодержащих (до $8\% \text{Fe}_2\text{O}_3$) стекол пироксенового состава на основе диопсида и маложелезистых стекол ($\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,84\%$) пироксенового состава на основе клиноэнстатита.

Установлено, что стекло, полученное на основе шлака феррохромового производства, обладает кристаллизационной способностью, обеспечивающей получение шлакоситалла с объемной

равномерной структурой и мономинеральной кристаллической фазой - твердым раствором на основе клиноэнстатита. Для обеспечения этих условий стекло должно быть термообработано в интервале 980-1020°С.

Л и т е р а т у р а

1. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. - М., 1970.
2. Жунина Л.А., Кузьменков М.И., Яглов В.Н. Пироксеновые ситаллы. - Минск, 1974.
3. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов. - М., 1967, с. 58.
4. Явления ликвации в стеклах / Н.С.Андреев, О.В.Мазурин, Е.А.Порай-Кошиц, Г.П.Роскова, В.Н.Филипович. - Л., 1974, с. 75.
5. Флоринская В.А., Печенкина Р.С. Оптика и спектроскопия. - М., 1956, 1, с. 690.
6. Ермолаева Е.В., Скоробогатова И.В. Инфракрасные спектры пропускания закаленных в стеклообразное состояние алюмосиликатных расплавов. - В сб.: Стеклообразное состояние. М-Л., 1965, с. 215.
7. Китайгородский И.И., Ходаковская Р.Я., Предкристаллизационный период в стекле и его значение. - В сб.: Стеклообразное состояние. М.-Л., 1963, №1, с. 31.
8. Штейнберг Ю.Г. Стронциевые глазури. - М.-Л., 1967, с. 46.
9. Кручинин Ю.Д., Кузина Т.В., Гурулиева Г.Ю. О последовательности кристаллизации железосодержащего стекла пироксенового состава. - В сб.: Строение и свойства стеклокристаллических материалов на основе горных пород и шлаков. Чимкент, 1974, с.81.
10. Жунина Л.А. Исследование и синтез пироксеновых ситаллов. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1970, вып. 1, с. 83.
11. Поваренных А.С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. - Киев, 1966, с. 234.
12. Буровский Н.И. Исследование структурных превращений в петруггических расплавах и стеклах методом инфракрасной спектроскопии. - В сб.: Проблемы каменного литья. Киев, 1975, вып. 3, с. 79.
13. Кручинин Ю.Д., Белоусов Ю.Л. Исследование кристаллизации железосодержащих стекол методом инфракрасной спектроскопии. - В сб.: Строение и свойства стеклокристаллических материалов на основе горных пород и шлаков. Чимкент, 1974. с. 76.
14. Index to the Powder Diffraction File Joint Committee on Powder diffraction Standards, 1970, 5-672, 7-216.