

лические фазы, которые существовали в спеках шихт перед появлением расплава, а в слабоокислительных условиях дополнительно кристаллизуется ортопироксен.

Это свидетельствует об общности структурных элементов, образующихся в продуктах спекания шихты, расплаве, стекле и продуктах кристаллизации стекла.

Таким образом, разная степень окислительного потенциала варки железосодержащих стекол пироксенового состава позволяет в известной степени управлять процессом минералообразования и изменять состав и структуру продуктов их кристаллизации в требуемом направлении.

Л и т е р а т у р а

1. Павлушкин Н.М., Белецкий Б.И. – В сб.: Шлакоситаллы. М., 1970, 26. 2. Бондарев К.Т. Стекло в строительстве. Киев, 1969, 316. 3. Index to the Powder Diffraction File. Philadelphia, 1970, ASTM. 4. Горяйнов К. Э. Окислительно-восстановительные процессы в силикатных системах. Вильнюс, 1968. 5. Винчелл А., Винчелл Г. Оптические свойства искусственных минералов. М., 1967. 6. Добрецов Н.Л., Кочкин Ю.Н., Кривенко А.П., Куталин В.А. Породообразующие пироксены. М., 1971. 7. Басова Н.С., Жунина Л.А., Кузьменков М.И., Яглов В.Н. – В сб.: Проблемы каменного литья, вып. 2, Киев, 1968.

Л.А. Жунина, Ю.М. Костюнин, Л.Г. Дашинский,
Т.И. Томчина, О.С. Бабушкин

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННЫХ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА СТЕКОЛ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ШЛАКА

Процесс получения ситаллов является чрезвычайно сложным и определяется комплексом явлений, протекающих на протяжении всех этапов стекло- и ситаллообразования [1—3].

Стекла, полученные при разных условиях варки, обладают различной структурой, а следовательно, различными свойствами. Поэтому получение осветленного расплава еще не говорит о том, что структурные процессы в нем завершены [4—5].

Исследованиями последних лет [6—8] установлено, что структура стекла в значительной мере определяется структурой жидкого расплава, замороженного при быстром охлаждении. Указанные изменения зависят от степени расплавленности кристаллов, а также наличия микрогетерогенной структуры, связанной с ликвационными явлениями. Микрогетерогенная структура стекол подтверждается с помощью инфракрасной спектроскопии [9] и при исследовании в электронном микроскопе [10]. Имеющиеся в литературе сведения в основном относятся к исследованию стекол натриевосиликатной, натриевокальциевосиликатной и литиевоалюмосиликатной систем [3,5,8].

Влияние температурно-временных условий синтеза на свойства шлаковых стекол в системе $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--MgO--R}_2\text{O}$ изучено недостаточно [11, 12].

В настоящей работе исследовано влияние температурно-временных условий синтеза шлакового стекла Ш8ТХ на его кристаллизационные и некоторые физико-механические свойства. Преследуется цель выбора оптимальных условий синтеза, обеспечивающих технологичность получаемого стекла и в то же время сохранение необходимой кристаллизационной способности, достаточной для каталитического возбуждения кристаллизации.

Шихты для варки стекла изготовлены на основе шлака Западно-Сибирского металлургического завода. Состав шихты в вес. частях: шлак — 68; песок — 23,3; MgO — 4,37; TiO_2 — 8,0; Cr_2O_3 — 1,0; Na_2SO_4 — 9,16. (MgO , TiO_2 , Cr_2O_3 вводились чистыми окислами). Варка стекол проводилась в силикатной печи при 1300, 1350, 1400, 1450, 1500, 1550, 1600°C с выдержкой 1, 2, 4 ч.

После варки стекла выливались на металлическую плиту. По визуальной оценке все стекла, за исключением стекла, синтезированного при 1300°C в течение 1 ч, хорошо проварились и осветлились.

Кристаллизационные свойства стекол характеризовались интенсивностью пика экзотермического эффекта $h_{\text{экз}}$ на термограммах стекол, разностью температур экзотермического и эндотермического эффектов на тех же термограммах, а также температурой нижнего предела кристаллизации на лодочке.

Показателями сравнительно более высоких кристаллизационных свойств являлись относительно малые значения $T_{\text{экз}}$ — $T_{\text{энд}}$ и T нижнего предела кристаллизации, а также сравнитель-

по высокие значения $h_{\text{экз}}$. Результаты определения указанных свойств стекол в зависимости от температурно-временных условий синтеза приведены на рис. 1, 2.

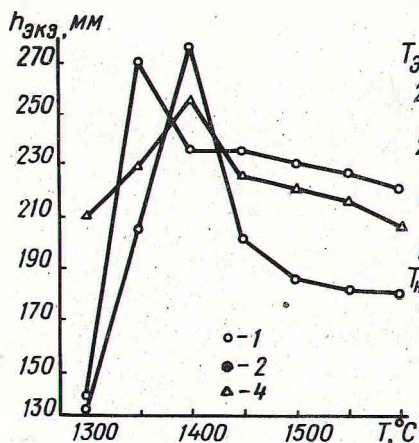


Рис. 1. Изменение интенсивности экзотермического эффекта в зависимости от температурно-временных условий синтеза.

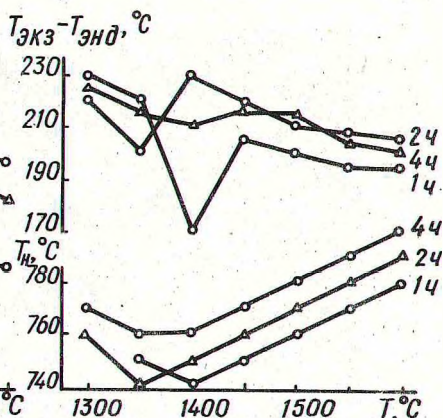


Рис. 2. Зависимость кристаллизационных свойств стекла Ш8ТХ от температурно-временных условий синтеза.

Полученные данные свидетельствуют о согласованности в изменениях разных показателей, характеризующих кристаллизационные свойства стекол, и о зависимости кристаллизационных свойств от температурно-временных условий синтеза.

В случае выдержки стекол при максимальной температуре в течение 1 ч повышение температуры варки от 1300 до 1400° С улучшает кристаллизационные свойства стекла. Высота пика экзотермического эффекта на кривой ДТА (см. рис. 1) увеличивается почти в 2 раза. Температура нижнего предела кристаллизации уменьшается от 750 до 740° С (см. рис. 2). Наименьшая разность температур $T_{\text{экз}} - T_{\text{энд}}$ составляет 170° С и также соответствует температуре 1400° С.

Дальнейшее повышение температуры варки до 1450° С приводит к ухудшению кристаллизационных свойств. Увеличение температуры варки от 1450° до 1600° С практически не влияет на кристаллизационные свойства стекла.

Увеличение времени выдержки стекол при максимальной температуре до 2 и 4 ч равносильно повышению температуры варки. При этом лучшими кристаллизационными свойствами обладают стекла, синтезированные уже при $t = 1350^{\circ}\text{C}$ (см. рис. 1,2).

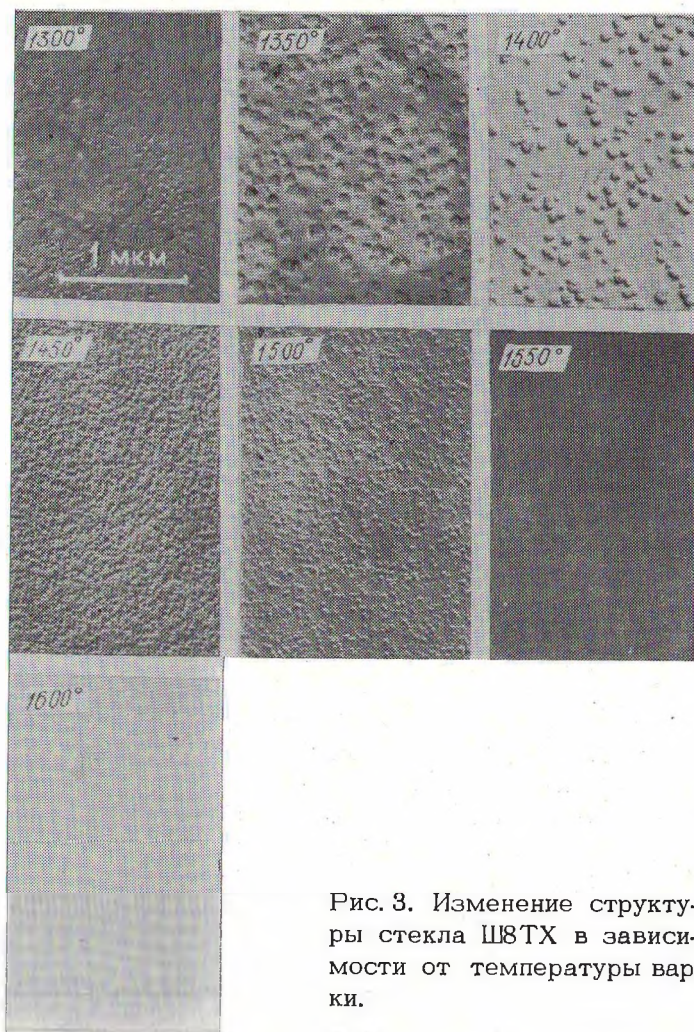


Рис. 3. Изменение структуры стекла Ш8ТХ в зависимости от температуры варки.

Проведенное электронно-микроскопическое исследование стекол, синтезированных при указанных температурах в течение 1 ч, показало, что в стекле, синтезированном при 1300°C , наряду с микронеоднородностями размером $0,1\text{--}0,2\text{ мк}$ наблюдаются

остатки кристаллической структуры расплавляемой шихты. С увеличением температуры получения расплава размеры микро- неоднородностей уменьшаются. При температуре 1600°C микрогетерогенность не наблюдается. Таким образом, с повышением температуры варки расплав становится все более однородным (рис. 3).

Изменение структуры стекол с увеличением температуры варки подтверждается также ИК-спектрами. На рис. 4 предс -

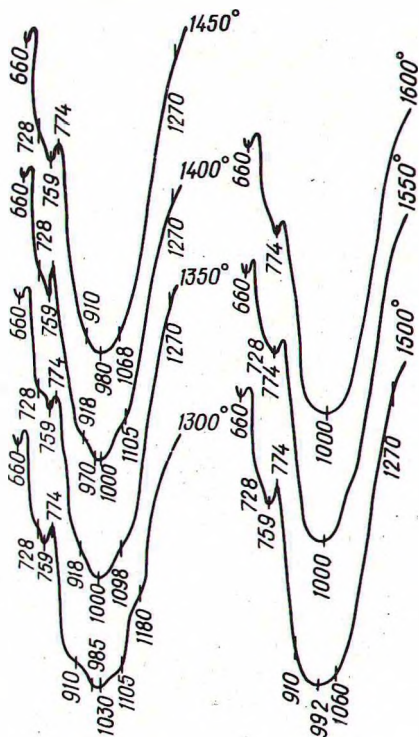


Рис. 4. ИК-спектры стекла Ш8ТХ, синтезированного при различных температурах.

ставлены спектры стекла Ш8ТХ при изменении температуры синтеза от 1300 до 1600°C через каждые 50°C . Изучение ИК-спектров позволило проследить за изменением структуры стекол при изменении температуры варки. На спектре стекла, синтезированного при 1300°C , можно выделить следующие полосы поглощения: основная широкая полоса поглощения в области $900\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ с максимумом при 1000 см^{-1} свидетельствует, очевидно, о возможном присутствии структурных группировок близких по структуре к мета- и ортосиликатным группировкам. Наличие полосы поглощения в области $910\text{--}930\text{ см}^{-1}$ харак-

терно для немостиковой связи $\text{Si} - \text{O}^-$ или ионной $\text{Si} - \text{O}^- \text{Me}$, где Me — ионы Na , Ca , Mg . С повышением температуры получения расплава эта полоса постепенно ослабевает, что свидетельствует о разрушении этих группировок. Полоса поглощения в области 1030 см^{-1} и выше свидетельствует о наличии высококремнеземистых силикатных группировок с антисимметричным валентным колебанием $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ в трехмерной сетке [13]. Присутствие ее позволяет допустить вероятность существования областей с практически не нарушенными связями $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$. Яркая полоса поглощения в области $1060 - 1120 \text{ см}^{-1}$ наблюдается и у чистого кварцевого стекла [14].

Отчетливо выделяется полоса, состоящая из максимумов поглощения, близких к $720, 760, 770 \text{ см}^{-1}$. По данным Ермолаевой [15], в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ образуются сетки из sdвоенных двухэтажных восьмерных колец, так как ионы кальция соизмеримы со sdвоенными кремнекислородными тетраэдрами Si_2O_7 .

По данным И.И. Плосниной [13], полоса поглощения в области 660 см^{-1} позволяет судить о наличии 4 координированного алюминия.

Остатки кристаллической структуры обнаруживаются лишь в спектрах стекла, синтезированного при 1300°C , где спектр менее расплывчатый и имеет более четкие максимумы.

С повышением температуры синтеза спектр становится все более размытым. Метасиликатные и ортосиликатные группировки сохраняются даже в стекле, синтезированном при температуре 1500°C . Также сохраняются группировки Al^{IV}O . Сохранение в расплаве метасиликатных группировок может способствовать фазовому разделению и выделению областей, смещенных в сторону пироксенового состава, наличие которых в свою очередь может способствовать повышению кристаллизационной способности стекла.

Изучение изменения некоторых физико-механических свойств, таких, как плотность, микротвердость и температура размягчения, представлено на рис. 5.

При увеличении температуры получения расплава наблюдается заметное увеличение микротвердости от 570 до 670 кгс/мм^2 , что можно объяснить повышением структурной однородности стекла, приводящей к более равномерному распределению в

стекле химических связей $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ и, следовательно, увеличению прочности структуры стекла.

Плотность стекол изменяется от 2,8 до 2,89 при повышении температуры синтеза от 1300 до 1600°С. Увеличение значений плотности можно объяснить уменьшением количества кремнекислородных группировок с разрыхленной цепочечной, кольцевой или островной структурой.

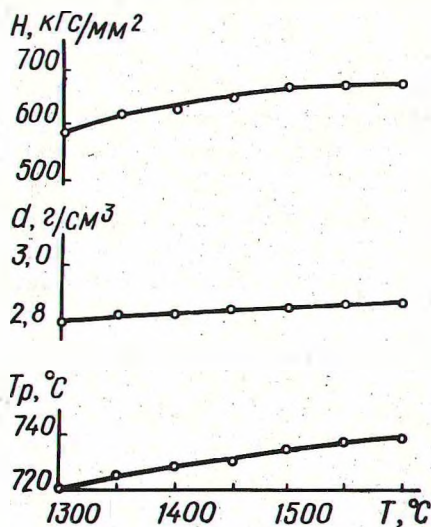


Рис. 5. Зависимость некоторых свойств стекла Ш8ТХ от температурно-временных условий синтеза.

Повышение температуры размягчения стекол с увеличением температуры синтеза можно также объяснить увеличением стабильности структуры стекла, снижением разнотипности структурных группировок и повышением его вязкости.

Таким образом, проведенное исследование показало, что температурно-временные условия синтеза оказывают существенное влияние как на кристаллизационные, так и на физико-механические свойства стекла. Повышение температуры варки до 1400°С улучшает кристаллизационные свойства стекла. Это, по-видимому, обусловлено сохранением в расплаве стекла (при данной температуре) пироксеновых структурных комплексов, образовавшихся в шихте и облегчающих процесс кристаллизации стекла. Увеличение количества растворенного в стекле хрома способствует кристаллизации стекла.

Оптимальной температурой варки для данного состава стекла следует считать 1400°С. Дальнейшее повышение температуры синтеза ухудшает кристаллизационные свойства стекла.

Л и т е р а т у р а

1. Павлушкин Н.Н. Основы технологии ситаллов. М., 1970.
2. Басова Н.С., Жунина Л.А. Исследование новых стеклообразных систем и стекол на их основе. Мат-лы к Всесоюз. симпозиуму. Минск, 1967, 54.
3. Бобкова Н.М. Стеклообразное состояние. М.—Л., 1965, 392.
4. Бартенев Г.М. — В сб.: Строение и механические свойства неорганических стекол. М., 1966.
5. Бобкова Н.М., Трунец И.А. — В сб.: Ликвационные явления в стеклах, Л., 1969, 36.
6. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов, ч. 2. М., 1966, 81.
7. Ермолаева Е.В. Автореф. докт. дис. М., 1966.
8. Бобкова Н.М. — В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1970, 5.
9. Флоринская В.А. — В сб.: Стеклообразное состояние. М.—Л., 1960, 177.
10. Алейников Ф.К. Тр. АН Лит. ССР. сер. Б, вып. 2(29), 1962, 69.
11. Варданян С.М., Павлушкин Н.М., Саркисов П.Д. — В сб.: Производство и исследование стекла и силикатных материалов, вып. 2. Владимир, 1971, 35.
12. Павлушкин Н.М., Гуревич Ц.Н., Петунина А.Я., Ришина В.А. — В сб.: Шлакоциталлы. М., 1970, 41.
13. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов. М., 1967.
14. Маркин Е.П., Обухов-Денисов В.В., Сидоров Т.А. — В сб.: Стеклообразное состояние. М.—Л., 1960, 270.
15. Ермолаева Е.В., Скоробогатова И.В. — В сб.: Стеклообразное состояние. М.—Л., 1967, 215.

В.Д. Мазуренко, Л.В. Девяткова

КОРРОЗИЙНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СТЕКОЛ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ШЛАКОВ НИКЕЛЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Высокую химическую стойкость силикатов обуславливает каркас из полимеризованного кремнезема и глинозема; щелочи же и щелочные земли, напротив, делают стекло изменчивым [1,2]. Правильность этого взгляда подтверждена всеми дальнейшими исследованиями по коррозии силикатов.