

Введение в составы исходных стекол Nb_2O_5 значительно повышает их кристаллизационную способность. Во всех образцах без исключения при 15 мол. % Nb_2O_5 происходит образование плотной мелкокристаллической структуры в широком интервале температур кристаллизации.

Результаты исследования показали, что из всех вводимых добавок следует отдать предпочтение пятиокиси ниобия, которая оказывает упрочняющий эффект на структуру стекол и улучшает их технологические свойства.

Л и т е р а т у р а

1. Бобкова Н.М., Рачковская Г.Е. Стекло, ситаллы и силикатные материалы, вып. 2. Минск, 1974, 24 - 28.

Л.Г. Дашинский, Ю.М. Костюнин,
С.Е. Баранцева, Т.И. Томчина

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ В ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕЙ ШЛАКОВОЙ ШИХТЕ

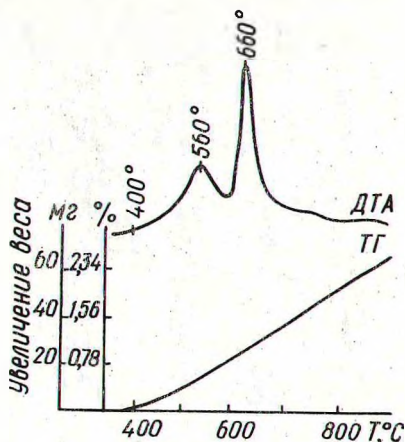
В настоящее время шлаки различных металлургических производств все больше используются для получения различных строительных материалов, а также стекол и шлакоситаллов. В медеплавильных шлаках содержится до 45 вес. % окислов железа, в основном в виде FeO . При нагревании стекольной шихты, содержащей такой шлак, в зависимости от окислительно-восстановительного потенциала среды будет изменяться соотношение между окислами железа различной валентности, что оказывает определенное влияние на процессы, протекающие в шихте, расплаве и кристаллизующемся стекле [1, 2].

С целью изучения влияния степени окислительного потенциала при термообработке шихты на минералообразование исследовались исходный шлак и шлакосодержащая шихта, отвечающая стеклу в системе $SiO_2 - Fe_2O_3 - Al_2O_3 - FeO - CaO - MgO - ZnO$. В нее входили: шлак, песок, доломит, мел. Корундизовые тигли со шлаком или шихтой помещались в силитовую или газовую печь и нагревались со скоростью $250^\circ C$ в ч. В температурном интервале $500 - 1450^\circ C$ тигли извлекались из печи через $100^\circ C$ и охлаждались на воздухе. Затем отбиралась средняя проба и производился рентгенофазовый анализ на дифрак-

тометре УРС-50И с железным антикатодом и фильтром из марганца. Идентификация кристаллических фаз осуществлялась по [3].

Термообработка шихты велась в печах с различной степенью окислительного потенциала. Анализ отходящих газов на концентрацию O_2 и CO_2 показал, что в интервале $900 - 1450^\circ C$ в силитовой печи содержится (в вес. %): $O_2 - 19,2 - 19,4$ и $CO_2 - 0,1 - 0,2$; в газовой печи: $O_2 - 2,6 - 2,8$ и $CO_2 - 8,2 - 8,8$. Таким образом, в силитовой печи среда варки была сильноокислительной, а в газовой - слабоокислительной [4].

Рис. 1. Термограмма медеплавильного шлака: ДТА—дифференциально-термическая кривая; ТГ—кривая изменения веса.



Термографическое исследование шлака на дериватографе системы Паулик и Эрдей показало (рис. 1), что на кривых дифференциально-термического анализа имеются два экзотермических эффекта — при 560 и $660^\circ C$, которые связаны, вероятно, с кристаллизацией кварца и фаз, содержащих окислы железа. На кривой изменения веса (ТГ) при температуре около $400^\circ C$ заметно возрастание веса образца, которое затем продолжается во всем интервале нагревания до $1000^\circ C$. Это, по-видимому, связано с началом процесса окисления кислородом воздуха частиц металлического железа, окислов железа низшей валентности и сульфидов. На рентгенограмме образца шлака после ДТА (рис. 2,а) отмечены кварц и окислы железа — гематит, маггемит и магнетит.

Результаты рентгенофазового анализа шлака и шихты после нагревания приведены в табл. 1. Из таблицы следует, что заметная кристаллизация шлака в силитовой печи начинается уже

при температуре около 600°C , когда на рентгенограмме фиксируются основные межплоскостные расстояния магнетита, появляющегося в результате активного окисления железосодержащих поверхностных слоев шлака.

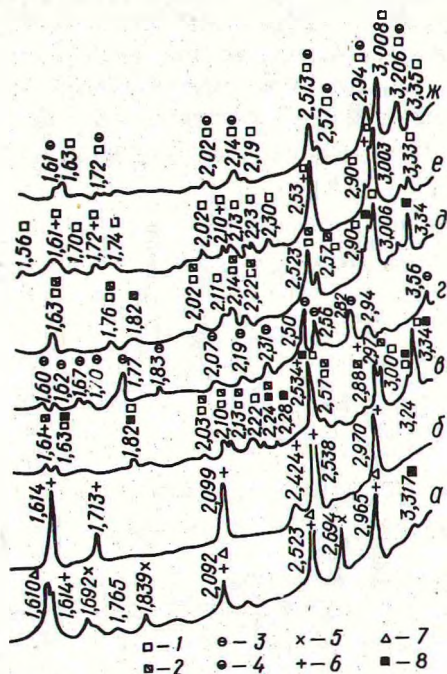


Рис. 2. Рентгенограммы исследованных образцов: а — шлак после ДТА; сильно-окислительные условия; б — шлак 1450°C . в — шихта 1200°C ; е — стекло после термообработки. слабоокислительные условия; г — шлак 1450°C , д — шихта 1200°C , ж — стекло после термообработки, 1 — диопсид, 2 — геденбергит, 3 — фаялит, 4 — ортопироксен, 5 — гематит, 6 — магнетит, 7 — магнетит, 8 — кварц.

При 700°C дополнительно выкристаллизовываются кварц, гематит, фаялит, а цвет образца изменяется от черного до бурокрасного, что характерно для гематита. Эти кристаллические фазы одновременно присутствуют в интервале $700 - 1000^{\circ}\text{C}$, когда содержание фаялита достигает максимума, а количества гематита и магнетита продолжают возрастать.

При температуре 1100°C фаялит уже не обнаруживается. Начинается спекание частиц шлака. При 1200°C растворяется весь кварц и появляется расплав. Содержание гематита достигает максимума. Выше 1300°C гематит распадается (его $T_{\text{пл}} - 1350^{\circ}\text{C}$) и остается только магнетит, который сохраняется до 1450°C , так как температура плавления его 1590°C [5]. Стекловидной массы при этом не образуется. Расплав шлака кристаллизуется при охлаждении (рис. 2, б) с выделением только магнетита.

Табл. 1. Результаты рентгенофазового анализа образцов шлака и шихты в процессе нагревания

Температура, °C	Сильноокислительная среда		Слабоокислительная среда	
	шлак	шихта	шлак	шихта
500		Кв Дл Кл		Кв Дл Кл
600	М	Кв Дл Кл		Кв Дл Кл
700	Кв Ф Г М	Кв Дл Кл	Кв Ф Мг	Кв Дл Кл
800	Кв Ф Г М	Кв Дл Кл	Кв Ф Мг	Кв Дл Кл
900	Кв Ф Г М	Кв Кл Ф М	Кв Ф Мг	Кв Дл Кл Ф Мг
1000	Кв Ф Г М	Кв Кл Ф М	Кв Ф Мг	Кв Ф Мг
1100	Кв Г М	Кв М Дд Гд	Кв Ф Мг	Кв Дд Гд
1200	Кв Г М	Кв М Дд Гд	Кв Ф Мг	Кв Дд Гд
1300	Г М	М Дд Гд	Ф	Рентгеноаморфный
1400	М	Рентгеноаморфный	Ф	стекловидный расплав с кристаллической пленкой
1450	М	стекловидный расплав	Ф	
После термообработки стекол:				
М Дд Гд				Дд Гд Оп

Примечание. Кв - кварц $\alpha \cdot \text{SiO}_2$; Ф - фаялит Fe_2SiO_4 ; Г - гематит $\alpha \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$; М - магнетит Fe_3O_4 ; Дл - доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$; Кл - кальцит CaCO_3 ; Дд - диопсид $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$; Гд - геденбергит $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$; Мг - маггемит $\gamma = \text{Fe}_2\text{O}_3$; Оп - ортопироксен $0,83 \text{FeSiO}_3 \cdot 0,17 \text{MgSiO}_3$.

Исследование шихты показало, что исходные компоненты при нагревании в силитовой печи до 800°C существенно не изменяются по составу, только интенсивность их основных максимумов постепенно уменьшается. Выше 800°C доломит диссоциирует полностью, и при 900°C появляются основные максимумы фаялита, которые исчезают при температуре несколько выше 1000°C . Магнетит выкристаллизовывается также при 900°C .

Процесс спекания шихты начинается около $1100 - 1200^{\circ}\text{C}$, и на рентгенограмме появляются основные максимумы диопсид - геденбергитового твердого раствора (рис. 2, в). Плавление спека начинается при температуре 1300°C . Причем пироксены сохраняются, и количество их достигает максимума. При температуре около 1400°C образуется рентгеноаморфный стекловидный расплав.

В газовой печи процесс кристаллизации шлака начинается при 700°C , когда на рентгенограмме появляются основные максимумы кварца, маггемита и фаялита. Процессы окисления железа идут более медленно, и закисное железо, которое в большом количестве присутствует в шлаке, образует соединение с кремнеземом типа фаялита. Цвет шлака при нагревании не изменяется. Фазовый состав продуктов кристаллизации шлака постоянен до 1200°C . Оплавление частиц шлака начинается при 1000°C , а уже около 1100°C образуется расплав, который при охлаждении кристаллизуется даже после нагревания до 1450°C (рис. 2, г) с выделением фаялита.

В температурном интервале $1300^{\circ} - 1450^{\circ}\text{C}$ присутствует только фаялит, причем выше 1400°C количество фаялита начинает заметно уменьшаться. Чистый фаялит плавится при температуре 1205°C [5], поэтому устойчивость его при более высоких температурах, по-видимому, объясняется наличием твердых растворов, которые фаялит может образовывать с Zn_2SiO_4 ($T_{\text{пл}} 1510^{\circ}\text{C}$) и Mg_2SiO_4 ($T_{\text{пл}} 1890^{\circ}\text{C}$) [5]. Так как все эти соединения имеют более высокую температуру плавления, чем фаялит, то соответственно на $150 - 200^{\circ}\text{C}$ повышается и температура плавления твердого раствора на основе фаялита.

В шихте, нагретой в газовой печи до 800°C , происходит лишь уменьшение количества исходных кристаллических составляющих. При 900°C появляются кристаллы фаялита и маггемита. Нагрев до 1000°C приводит к оплавлению поверхностного слоя шихты и образованию корки.

Кристаллизация твердого раствора пироксена со структурой типа геденбергит - диоксида начинается при температуре 1100°C . Одновременно уменьшается содержание маггемита и фаялита: по-видимому, распадаясь, они входят в состав твердого раствора пироксена. В интервале $1000 - 1200^{\circ}\text{C}$ продолжается процесс спекания шихты в монолитную массу с образованием расплава. Рентгеноаморфный стекловидный расплав образуется при 1300°C . При остывании на поверхности стекла образуется кристаллическая пленка, состоящая из окислов железа и пироксена.

Стекла одного и того же состава, сваренные при разных окислительных условиях, были термообработаны по двухступенчатому режиму. Рентгенофазовый анализ показал, что при варке стекла в силитовой печи кристаллизуются диоксид - геденбергитовый твердый раствор и магнетит (рис. 2,е), а при варке стекла в газовой печи выделяются геденбергит - диоксидовый твердый раствор и некоторое количество составляющей типа $0,83 \text{FeSiO}_3 \cdot 0,17 \text{MgSiO}_3$ со структурой ортопироксена (рис. 2,ж) [3].

В результате проведенного исследования установлен различный характер процессов кристаллизации шлака и шлакодержащих шихт при нагревании в зависимости от степени окислительного потенциала газовой среды печи. Сильноокислительные условия при нагреве шлака в силитовой печи приводят уже при 900°C к кристаллизации магнетита, а затем - гематита. При этом гематит существует в температурном интервале $700 - 1300^{\circ}\text{C}$, а магнетит - от 600 до 1450°C . В слабоокислительных условиях газовой печи кристаллические окислы железа в нагреваемом шлаке существуют в более узком интервале температур $700 - 1200^{\circ}\text{C}$ и в другой структурной форме - в виде маггемита. Однако значительно расширяется интервал существования фаялита ($700 - 1450^{\circ}\text{C}$), тогда как при нагреве в силитовой печи фаялит существует при $700 - 1000^{\circ}\text{C}$.

Разный характер минералообразования в шлаке влияет на процессы, происходящие в шихтах при нагревании. В обеих шихтах, после нагревания в сильно- и слабоокислительных условиях, первые синтезированные кристаллические фазы появляются в области температуры 900°C (см. табл. 1). В сильноокислительных условиях кристаллизуются фаялит, который выше 1000°C распадается, и магнетит, существующий до появления аморфного расплава. Распад фаялита сопровождается увеличе-

нием количества магнетита и началом кристаллизации пироксена (рис. 2,в).

В слабоокислительных условиях кристаллизуются фаялит и магнетит, которые выше 1000°C распадаются и входят в состав образующегося пироксена (рис. 2,д).

В шлаках при нагревании выделяется в обоих случаях силикат группы оливина – фаялит, который представляет собой ортосиликат Fe^{2+} , кристаллизующийся в ромбической сингонии. В основе структуры фаялита лежит изолированный кремнекислородный тетраэдр SiO_4 или $(\text{SiO}_4)_n$. Причем тетраэдры SiO_4 не имеют общих атомов кислорода [5]. В сильноокислительных условиях фаялит распадается при температуре немного выше 1000°C , видимо, на составные части, которые идут на образование магнетита и входят в состав стекловидной фазы. В шихтах фаялит существует в узком температурном интервале – около $900 - 1000^{\circ}\text{C}$. Затем он распадается и, очевидно, в значительной степени, входит в состав образующегося пироксена.

Пироксены в структурно-химическом отношении представляют собой метасиликаты, которые кристаллизуются в двух сингониях – ромбической и моноклинной. В основе структуры всех пироксенов лежат цепочки из кремнекислородных тетраэдров (Si_2O_6) , которые соединяются в боковом направлении катионами Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} и могут по-разному располагаться друг относительно друга. Внутри цепочек часть кремния может замещаться Al^{3+} и Fe^{3+} , что вызывает искажение цепочек. При замене Mg^{2+} на Fe^{2+} в ряду диопсид – геденбергит происходит взаимное смещение силикатных цепочек. Геденбергит образует непрерывную серию твердых растворов с диопсидом [5, 6].

Плавление шихт, в которых образовались пироксены, вызывает разрыв и нарушение ориентации пироксеновых цепочек. Однако часть цепочечных структур сохраняется и в расплаве [7]. Кроме того, в расплаве сохраняются области, обогащенные окислами железа, образовавшимися из магнетита и маггемита. При охлаждении расплава некоторая часть их сохраняется и в стекле.

При термической обработке стекла это приводит к изменению последовательности процессов начальных стадий минералообразования и появлению кристаллических фаз разного состава. Как видно из табл. 1, в продуктах кристаллизации стекол, полученных в сильноокислительной среде, образуются те кристал-

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., Кутолин 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].