

ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ, ФАЗОВОГО СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ПРОДУКТОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ ШЛАКОВЫХ СТЕКЛОК*

В соответствии с современными представлениями о закономерностях гетерогенной кристаллизации [1, 2] среди многообразия факторов, определяющих этот процесс, значительное место отводится и частицам, образуемым стимуляторами, которым отводится роль центров кристаллизации и на которых происходит эпитаксиальный рост кристаллов основных силикатных фаз.

Многими авторами [3-8] установлена теоретическая и практическая целесообразность использования окислов хрома в качестве стимулятора кристаллизации для пироксеновых стеклокристаллических материалов, полученных на основе шлаков. Однако в большинстве случаев окись хрома вводилась в качестве стимулятора в виде чистых окислов либо за счет хромосодержащих руд [9].

Работы по использованию шлаков, содержащих окислы хрома в относительно больших концентрациях (4-5 мас.%), для получения на их основе шлакоситаллов не проводились. Наличие окислов хрома в составе шлака позволит обеспечить объемную кристаллизацию шлаковых стекол с достаточной степенью закристаллизованности без дополнительного введения стимулятора кристаллизации, что является в процессе получения шлакоситаллов весьма целесообразным [1].

В данной работе представлены результаты исследований по определению области стеклообразования шлакосодержащих стекол, их кристаллизационной способности, фазового состава и структуры продуктов кристаллизации. Стекла синтезировали на основе шлака феррохромового производства с содержанием Cr_2O_3 до 2,5 мол.% и Al_2O_3 до 20 мол.%.

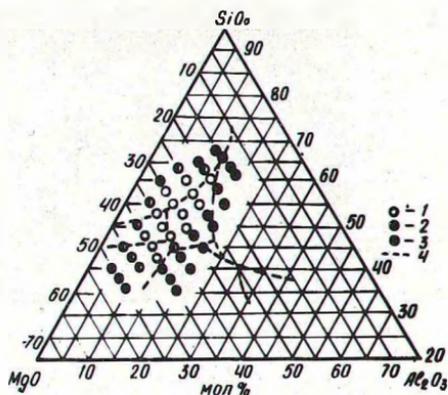
Учитывая специфику химико-минералогического состава шлака (форстерита 53-57%, шпинели 20-24%, стекла 15-20%) и структурную преемственность между фазовыми составами исходного сырья и закристаллизованного материала [3], для про-

* Работа выполнена под руководством Л.А. Жуниной.

ектирования серийных составов стекол была использована тройная диаграмма состояния $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$.

Теоретически область устойчивого стеклообразования оценивалась по величине параметра среднего фактора связанности структурного каркаса [10, 11]. Было исследовано семь серий составов стекол (рис. 1) с изменением содержания Al_2O_3 по сериям соответственно от 5 до 20 мол.%, что соответствовало значениям среднего фактора связанности Y в интервале от 2,89 до 3,52.

Рис. 1. Опытные составы шлакосодержащих стекол в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$; $\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{CaO}, \text{MnO}, \text{R}_2\text{O} - 5$ мол. %: 1 - стекло; 2 - стекло с непроваром; 3 - спек; 4 - границы фазовых полей.



Варку шлакосодержащих стекол проводили в газовой печи в фарфоровых тиглях емкостью 0,3 л при максимальной температуре 1500°С с выдержкой в течение 2 ч. Проведенные исследования по изучению варочных и выработочных свойств шлакосодержащих стекол позволили определить область стеклообразования и установить возможную концентрацию шлака в стекле. Исследования показали, что максимально возможное количество шлака в стекле не должно превышать 80 мас.%. При большем количестве шлака образуются спеки.

Оптимальная область составов стекол с удовлетворительными технологическими свойствами определяется содержанием шлака в стеклах от 42,2 до 70,4 мас.%, что соответствует изменению значений фактора Y в интервале 3,39–2,9. Это вполне согласуется с данными значениями среднего фактора связанности структурного каркаса [11] при оценке области стеклообразования для каменного литья и стекол на основе шлаков.

Установленный интервал значений фактора Y объясняется тем, что при увеличении его более 3,39 происходит значительное увеличение вязкости стекла за счет повышения содержания

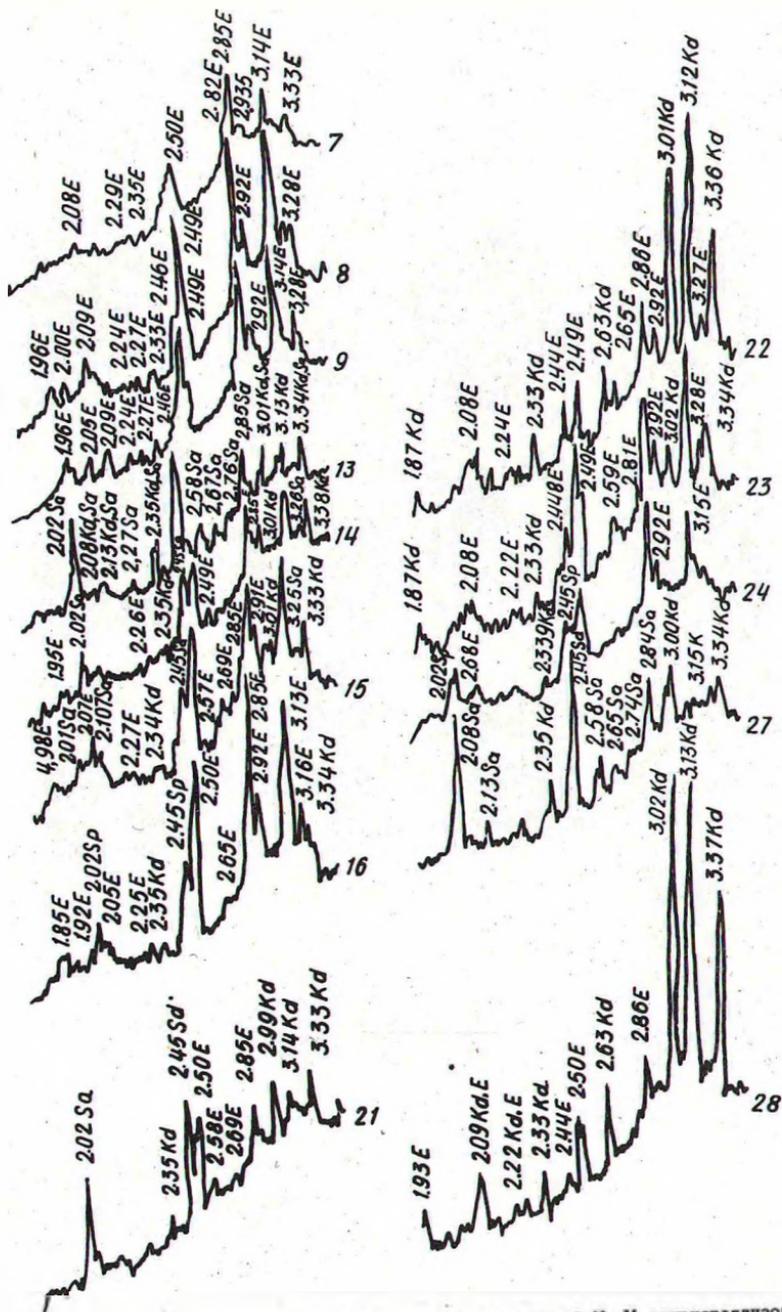


Рис. 3. Рентгенограммы шлакосодержащих стекол серий II-U, закристаллизованных в интервале температур 1120-1180°C.

незема в стекле, отражает зависимость изменения величины вязкости стекол от соотношения числа связей Si-O-Si и Si-O-Me . Уменьшение фактора Y , в данном случае обусловленное увеличением числа связей Si-O-Me , и одновременное повышение содержания окислов хрома в стекле (1,5 мол.%) интенсифицируют кристаллизационную способность стекла.

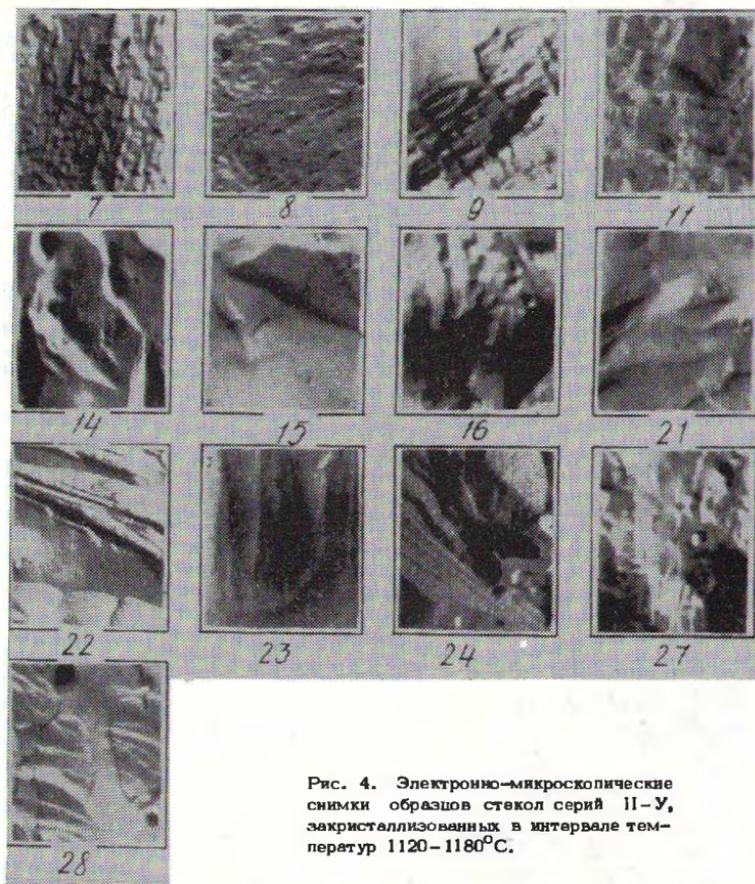


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки образцов стекол серий 11-У, закристаллизованных в интервале температур 1120-1180°C.

Рентгенофазовый анализ продуктов кристаллизации стекол (см. рис. 2), закристаллизованных в интервале температур 1120-1180°C, проводили на рентгеновской установке ДРОН-1 с медным антикатодом в интервале углов 8-36°. Как свидетельствуют данные рис. 2, основными фазами продуктов кристаллизации стекол являются энстатит, кордиерит, шпинель и сапфирин. Для образцов стекол 7-9 (см. рис. 3) ($Y = 3,30-3,05$) с содержа-

нием Al_2O_3 7,5 мол.% основной кристаллической фазой является энстатит. Продуктами кристаллизации образцов 13–16 с содержанием Al_2O_3 10 мол.% служат фазы сапфирина, кордиерита, энстатита и шпинели.

Из рис. 3 видно, что по мере уменьшения фактора Y от 3,39 до 3,00 (образцы 13–16 соответственно) содержание шлака в стекле увеличивается до 70,4 мас.%. Возрастает интенсивность выделения шпинели и уменьшается интенсивность выделения сапфирина. Так, рентгенограмма 13 образца показывает наличие фаз энстатита и сапфирина, для 16 образца фаз шпинели и энстатита (см. рис. 3).

Для образцов стекол 21–24 с содержанием Al_2O_3 12,5 мол.% (фактор Y изменяется от 3,36 до 2,96 соответственно) на рентгенограммах отмечается наличие фаз шпинели, энстатита, сапфирина и кордиерита (см. рис. 3). Выделение фаз сапфирина и энстатита отмечается для 21 образца ($Y = 3,36$). Для 24 образца ($Y = 2,96$) характерно наличие фаз шпинели и энстатита. Рентгенограммы образцов 22, 23 показывают наличие энстатита и кордиерита. Образцы закристаллизованных стекол 27, 28 ($Y = 3,32; 3,17$) с содержанием Al_2O_3 15 мол.% характеризуются наличием фаз сапфирина, энстатита и кордиерита (см. рис. 2). Выделение фазы кордиерита регистрируется для образцов 27 и 28.

Анализ рентгенофазовых исследований (см. рис. 3) показал, что выделение фаз сапфирина характерно для образцов 13, 21, 27, величина среднего фактора связанности которых соответственно равна 3,39; 3,37; 3,35. Высокие значения фактора Y для этих стекол обусловлены относительно большим содержанием кремнезема (до 65 мол.%). Это способствует образованию фаз энстатита и сапфирина. Для образцов 16, 24 величина фактора Y равна соответственно 3,00 и 3,09 (содержание SiO_2 45 и 42,5 мол.%). Наблюдается выделение фаз энстатита и шпинели (см. рис. 3).

Проведенные исследования по изучению фазового состава продуктов кристаллизации шлакосодержащих стекол (см. рис. 3) показали, что наиболее стабильной фазой, наличие которой отмечается почти для всех образцов, является фаза энстатита. Это можно объяснить тем, что энстатит, как и все пироксены, характеризуется простотой структурного мотива и способностью к изоморфизму [13–15]. Перестройка основных элементов структуры пироксенов – цепочек кремне-кислородных тетраэдр-

ров - не требует сложной перегруппировки и перемещения частиц. Это способствует снижению энергетического барьера нуклеации и обуславливает в данном случае выделение энстатитовой пироксеновой фазы при кристаллизации шлакосодержащего стекла [12] .

Многими авторами показано [3, 5-7] , что наличие окислов хрома в стекле в качестве стимулятора кристаллизации способствует выделению пироксеновой фазы в результате образования хромсодержащих шпинелидов. Окись хрома повышает вязкость силикатных расплавов в результате активного выделения кристаллической фазы в виде шпинелидов, обладающих высокой степенью ковалентности связей [13, 14] .

Исследования структуры продуктов кристаллизации стекол (см. рис. 4) на электронном микроскопе УЭМВ-100К показали, что образцы 7-9,13 характеризуются наличием плотной, мелкокристаллической структуры ($< 0,5$ мкм). Для остальных образцов характерно наличие более крупной кристаллической структуры (≥ 1 мкм).

Таким образом, проведенное исследование стеклообразования (см. рис. 1) позволило установить, что рассчитанная теоретически устойчивая область стеклообразования [10, 11] , шлакосодержащих стекол вполне соответствует экспериментальным данным, подтверждает их и определяется значениями среднего фактора связанности структурного каркаса $Y = 2,9 \div 3,39$. Это дает основание для проектирования составов шлакосодержащих стекол с проведением минимального числа экспериментов.

Изучение кристаллизационной способности шлакосодержащих стекол (см. рис. 2) показало, что по мере уменьшения фактора Y от 3,39 до 2,9 кристаллизация усиливается. Сопоставление данных рентгенофазовых исследований продуктов кристаллизации стекол (см. рис. 3) с положением их составов на диаграмме состояния $SiO_2 - Al_2O_3 - MgO$ подтвердило соответствие кристаллических фаз, полученных при кристаллизации стекол, с фазами, кристаллизующимися из расплавов в равновесных условиях на диаграмме.

Изучение кристаллизационных свойств стекол (см.рис.2), фазового состава продуктов их кристаллизации (см. рис. 3) и структуры (см. рис. 4) дает основание полагать, что на основе шлака феррохромового производства возможно получение стеклокристаллических материалов.

1. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. М., 1970.
2. Бережной А.И. Ситаллы и фотоситаллы. М., 1966.
3. Жунина Л.А., Кузьменков М.И., Яглов В.Н. Пироксеновые ситаллы. Минск, 1974.
4. Павлушкин Н.М. и др. - В сб.: Шлакоситаллы. М., 1970, 41-43.
5. Кручинин Ю.Д., Кручинина Л.П., Устьянцева Г.А. - Изв. АН СССР, Сер. "Неорганические материалы", 1975, т. III, 911-915.
6. Баранцева С.Е. Костюнин Ю.М., Дашинский Л.Г. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы, вып. 3. Минск, 1974, 135-140.
7. Костюнин Ю.М. и др. - В сб.: Строение и свойства стеклокристаллических материалов на основе черных пород и шлаков. Чимкент, 1974.
8. Кручинин Ю.Д., Кузина Т.В., Гурулиева Г.Ю. О последовательности кристаллизации железосодержащего стекла пироксенового состава. - "Изв. АН Каз. ССР", 1974, 81-84.
9. Кручинин Ю.Д., Кузина Т.В., Кутушева Р.Г. - В сб.: Строение и свойства стеклокристаллических материалов на основе горных пород и шлаков. Чимкент, 1974.
10. Ермоленко Н.Н. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы, вып. 2. Минск, 1973, 5-12.
11. Шамкалович В.И., Ермоленко Н.Н. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы, вып. 3. Минск, 1974, 13-24.
12. Кручинин Ю.Д., Белоусов Ю.А. - В сб.: Строение и свойства стеклокристаллических материалов на основе горных пород и шлаков. Чимкент, 1974, 76-80.
13. Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Д. Породообразующие материалы. М., 1966.
14. Поваренных А.С. Кристаллическая классификация минеральных видов. Киев, 1966. 234-236.
15. Добрецов Н.А. и др. Породообразующие пироксены. М., 1971, 48-54.

И.Н. Одельская

ЗАВИСИМОСТЬ ФАЗОВОГО СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ЦИНКСОДЕРЖАЩЕГО СТЕКЛА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕРМООБРАБОТКИ*

Изучение взаимосвязи изменения структуры и свойств стекол с параметрами тепловой обработки имеет важнейшее значение для установления общих закономерностей механизма кри-

* Работа выполнена под руководством Л.А. Жуниной.