

Вышеперечисленный комплекс свойств наряду с простотой состава стекла и относительной недефицитностью сырьевых материалов делает его конкурентоспособным по отношению к существующим материалам, применяемым в качестве радиопрозрачных и конструкционных в радиотехнической электронной промышленности и других отраслях современной техники.

Л и т е р а т у р а

1. Машкович М.Д. Электрические свойства неорганических диэлектриков в диапазоне СВЧ. М., 1969.
2. Богородицкий Н.П., Пасынков В.В., Тареев Б.М. Электрические материалы. Л., 1969.
3. Бережной А.И. Ситаллы и фотоситаллы. М., 1966.
4. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. М., 1970.
5. Макмиллан П.У. Стеклокерамика, М., 1967.
6. Стуки С.Д. Способ получения керамики и изделий из нее на основе стекла. Пат.США 2920971, 1960.
7. Аппен А.А. Химия стекла. Л., 1974.
8. Жунина Л.А. и др. Структурные и фазовые превращения, протекающие в процессе кристаллизации стекол системы $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{SrO} - (\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3)$ - В сб.: Производство и исследование стекла и силикатных материалов, вып. 4. Ярославль, 1974, с.297-302.
9. Каплун В.А. Обтекатели антенн СВЧ. М., 1974, с.3.

УДК 666.117.9.038.8

В.Д.Мазуренко, Л.Г.Дашинский

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА ПРОДУКТОВ ТЕРМООБРАБОТКИ ШЛАКОВОГО СТЕКЛА МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

Для получения мономинеральных стеклокристаллических материалов предпочтительнее выбирать состав в поле кристаллизации пироксенов и мелилитов, которые обеспечивают материалам высокую химическую стойкость и износостойкость [1,2] Такие составы могут быть получены в системе $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ на основе отходов металлургических производств, и в частности шлаков цветной металлургии. Использование их для производства шлакоситаллов экономически более выгодно, чем производство других видов продукции из шлаков [3].

Нами исследовались структура и фазовый состав материалов, образующихся на разных стадиях кристаллизации стекла, полученного на основе шлаков комбината "Южуралникель" [4]. Термическая обработка – ситаллизация – проводилась по двухступенчатому режиму. При этом температура и время обработки в предкристаллизационный период устанавливались для всех образцов постоянными. Выбор температурного режима ситаллизации основывался на данных дифференциально-термического анализа и результатах исследования некоторых физико-химических свойств. Электронно-микроскопические исследования проводились на электронном микроскопе ЭМ-7 методом платиноуглеродных реплик. Рентгенофазовый анализ осуществлялся на дифрактометре УРС-50И с антикатодом из Fe и фильтром из Mn.

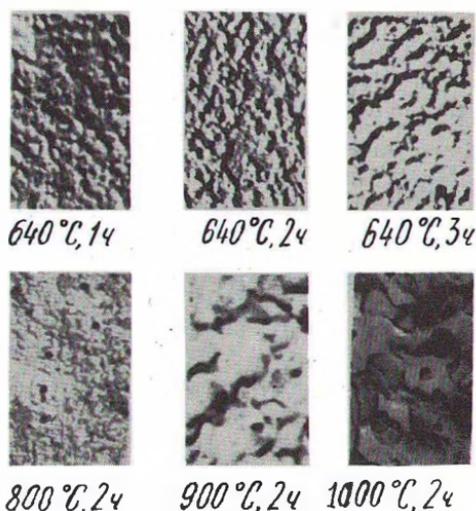


Рис. 1. Структурные изменения в продуктах термообработки шлакового стекла в зависимости от температуры и времени выдержки.

На рис. 1 приведена серия микрофотографий одного из образцов стекла, подвергнутого предкристаллизационной термической обработке при температуре 640°C с выдержкой 1, 2 и 3 ч. Приведенные микрофотографии наглядно показывают процесс разделения на фазы (химическое упорядочение), являющийся подготовительным этапом кристаллизации. Увеличение времени термообработки от 1 до 3 ч сопровождается увеличением размеров неоднородностей, имеющих неправильную форму. В структуре стекла ясно видны области ликвации – капли размером 0,1–0,5 мкм.

Склонность к ликвации стекол рассматриваемой системы, как известно [5], обеспечивают катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , обра-

зующие относительно прочные связи с кислородом. При этом микроликвация усиливается за счет катиона Fe^{2+} , имеющего близкие к Mg кристаллохимические и энергетические характеристики [5]. При ликвации шлакового стекла вероятно образование фаз, обогащенных соответственно пироксеновыми составляющими, окислами железа и хрома, а также кремнеземом, что согласуется с данными [6, 7]. Ликвация, хотя и является самостоятельным фазовым процессом, в большинстве случаев способствует направленной кристаллизации стекла в результате образования развитой поверхности раздела фаз и сосредоточения в ликвационных каплях, содержащих хром и железо, структурных групп, близких по составу к шпинелидам. Поэтому в окружающей каплю стеклофазе-матрице по мере увеличения времени выдержки наблюдается рост капель. Структура каплевидных областей характеризуется большей степенью упорядоченности, чем окружающая стекловидная фаза, состав последней стремится к составу устойчивых кристаллических фаз.

С целью изучения связи структуры материала с характером его термообработки, а также для выбора оптимального режима второй ступени образцы выдерживались при температурах 800, 900 и 1000°C в течение 1, 2 и 3 ч. Отдельные из них извлекались из печи сразу же по достижении указанных температур и охлаждались на воздухе. В результате термообработки на второй ступени происходит полная кристаллизация матричного стекла. Выделяющаяся при этом кристаллическая фаза отличается по структуре от выделившейся при низкотемпературной обработке. В структуре содержится мелкозернистая кристаллическая и стеклообразная фазы.

Как следует из рис. 1, с увеличением температуры обработки растут конечные размеры кристаллических образований, поскольку с уменьшением вязкости становится более вероятным их слияние. При низких температурах наиболее характерным для данного материала является образование и рост колоний частиц, причем с увеличением времени кристаллизации эти колонии становятся более определенно выраженными.

Электронно-микроскопическое исследование процесса кристаллизации показало, что структура в значительной степени определяется режимом тепловой обработки; низкотемпературная стадия приводит к укрупнению тех микронеоднородностей, которые имелись в исходном стекле.

Предкристаллизационная обработка оказывает существенное влияние на величину образующихся кристаллов и ход кристал-

лизации. Величина кристаллов меньше у стекол, прошедших предкристаллизационную обработку. Варьирование режима тепловой обработки оказывает влияние на характер структуры при последующей кристаллизации.

Двухстадийная термообработка после предварительной двухчасовой выдержки вблизи температуры размягчения приводит к образованию стеклокристаллических материалов с мелкодисперсной структурой.

На дифрактограммах образцов (рис. 2), прошедших тепловую обработку в предкристаллизационный период, отсутствуют отчетливо выраженные пики. Линии с межплоскостными расстояниями, характерными для твердых растворов на основе диопсида $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ($d = 2,99; 2,52; 2,62 \text{ \AA}$), обогащенной железистой составляющей, прослеживаются на дифрактограммах образцов, прошедших двухстадийную тепловую обработку (см. рис. 2). Большинство катионов из шлака входят в

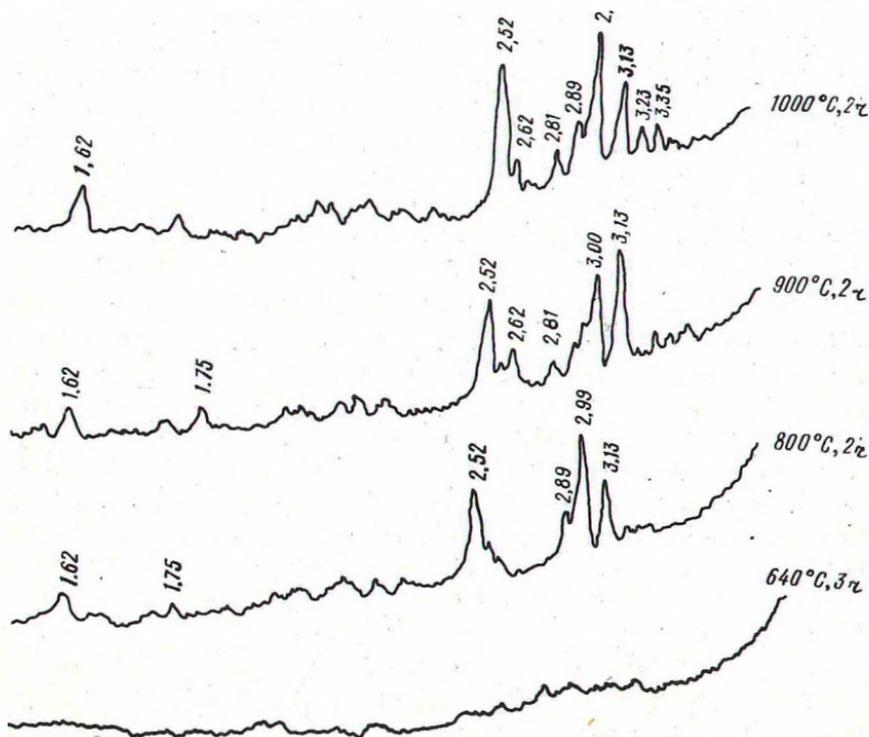


Рис. 2. Дифрактограммы продуктов термообработки шлакового стекла по различным режимам.

эти твердые растворы, а Fe^{2+} , Fe^{3+} и Al^{3+} в зависимости от состава и режима тепловой обработки замещают Ca^{2+} , Mg^{2+} и Si^{4+} в решетке диоксида и образуют твердые растворы на его основе. Поэтому вследствие изменения состава твердых растворов фиксируется несколько отличный характер рассеяния рентгеновских лучей кристаллической фазой по сравнению со стехиометрическим диоксидом. Твердые растворы на основе диоксидового комплекса заметно изменяются в зависимости от состава исходного стекла и условий термообработки [2, 7]. Высота пиков на дифрактограммах характеризует количество полученной кристаллической фазы и интенсивность кристаллизационного процесса.

Кроме диоксидоподобного твердого раствора, на дифрактограммах имеются максимумы с межплоскостными расстояниями $d = 3,13; 1,62 \text{ \AA}$ (см. рис. 2). Как показала расшифровка, ближе всего по значениям своих межплоскостных расстояний находятся соединения типа $KAlSiO_4$ ($d = 3,12 \text{ \AA}$) и $\alpha\text{-}K_2MgSi_3O_8$ ($d = 3,12; 2,61 \text{ \AA}$). По всей вероятности, здесь образуется соединение промежуточного состава, но, поскольку в состав стекла введено 5 мас. % K_2O , по-видимому, существенную роль играет соединение типа $KAlSiO_4$. Кроме того, возрастание интенсивности линии с $d = 2,52 \text{ \AA}$ (см. рис. 2) свидетельствует о присутствии некоторых количества окислов железа в виде маггемита $\gamma\text{-}Fe_2O_3$.

Таким образом, все образцы в процессе термообработки кристаллизуются с выделением нескольких кристаллических фаз, склонных к образованию твердых растворов и изоморфным замещениям. Присутствие в образцах небольших количеств окиси хрома практически не влияет на фазовый состав конечного продукта. Роль окиси хрома сводится, по-видимому, к иницированию начальных стадий процесса кристаллизации стекла.

Л и т е р а т у р а

1. Лапин В.В. Петрография металлургических и топливных шлаков. М., 1956, с.326.
2. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. М., 1970, с.352.
3. Шелудяков Л.Н. Исследование комплексной переработки отвальных шлаков цветной металлургии. Автореф. докт. дис. М., 1973.
4. Мазуренко В.Д. О взаимосвязи между составами и некоторыми структурными параметрами шлаковых стекол. - Наст. сборник, с. 18.
5. Торопов Н.А. и др. Диаграммы состояния силикатных

систем. Справочник. Вып. 1, Т. 1. Двойные системы. Л., 1969, с. 822. 6. Кручинин Ю.Д., Кручинина Л.П., Васильева Л.А. Некоторые особенности кристаллизации железосодержащего шлакового стекла пироксенового состава. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1974, 10, №9, с.1726-1729. 7. Жунина Л.А., Кузьменков М.И., Яглов В.Н. Пироксеновые ситаллы. Минск, 1974.

УДК 660.01

О.С.Бабушкин, Л.А.Жунина

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ, ПРОСХОДЯЩИХ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМООБРАБОТКИ ШЛАКОСОДЕРЖАЩЕГО СТЕКЛА, МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Широкое использование инфракрасной спектроскопии в структурном анализе силикатов, в частности силикатных стекол [1 - 3] и ситаллов [4 - 6], обусловлено наличием характерной для них группы интенсивных полос поглощения, находящихся в интервале $300 - 1200 \text{ см}^{-1}$. Они соответствуют колебаниям атомов Si и O₂ вдоль линии их связи, отличаются большим разнообразием атомных групп, в которые могут входить и другие атомы, кроме Si и O [7]. Это дает возможность исследовать структуру стекла на разных этапах его формирования (синтеза, образования расплава, кристаллизации и др.) [7, 8].

Метод инфракрасной спектроскопии нами был использован при изучении структурных превращений, происходящих в шлакосодержащем стекле, полученном на основе шлаков феррохромового производства, и продуктах его кристаллизации в процессе последовательной термической обработки в интервале температур $700-1100^\circ\text{C}$. ИК-спектры поглощения получены на спектрометре ИКС-14А в области $400-1400 \text{ см}^{-1}$ с помощью призм КВч и NaCl.

Как видно из рис. 1, ИК-спектр исходного стекла характеризуется наличием двух широких полос поглощения - в областях $900-1200$ и $400-600 \text{ см}^{-1}$. Эти полосы имеют сравнительно простую форму, размытые и диффузные. Они присутствуют во всех силикатах, независимо от состава и строения кремнекислородного радикала, влияющего на их положение