

1969, 93, 6. Андреев Н.С. и др. Явления ликвашии в стеклах. Л., 1974, 7. Жданов С.П., Сватовская Л.Г. Экстремальными изменения плотности натриевоборосиликатных стекол и их связь с процессами фазового разделения. — "Физика и химия стекла", т. 1, 1975, № 1, 56. 8. Китайгородский И.И., Ходаковская Р.Я. Предкристаллизационный период в стекле и его значение. — В сб.: Стеклообразное состояние, Л., 1963, вып. 1, 31. 9. Варшал Б.Г., Княжер Г.Б. Ликвация и кристаллизация стекол в системе $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ с добавкой PbO . — В сб.: Стекло, М., 1963, 70. 10. Тыкачинский И.Д., Дайн Э.П. Исследование щелочеустойчивости стекол в системе $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ в процессе их кристаллизации. — В сб.: Стекло, 1970, 1, 86.

УДК 666.117.9.038.8

Л.Г. Дашинский,
Ю.М. Костюнин

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ НАГРЕВАНИЯ ВЫСОКОЖЕЛЕЗИСТОГО ШЛАКОВОГО СТЕКЛА НА СВОЙСТВА, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРУ ПРОДУКТОВ ЕГО КРИСТАЛЛИЗАЦИИ*

Высокожелезистые шлаковые стекла, полученные нами на основе шлаков медеплавильных производств, относятся к системе $SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3-MgO-CaO-FeO-ZnO$ и характеризуются высокой склонностью к расслоению, которое происходит уже в период охлаждения и отжига стекла [1]. При термообработке такого стекла наблюдаются активная ликвация и перегруппировка микронеоднородностей [2] с образованием значительных поверхностей раздела фаз, что снижает нуклеационный барьер кристаллизации [3]. Протекают также и другие, более тонкие структурные превращения, связанные с процессами окисления железа при нагревании стекла в окислительных условиях и изменением координационного состояния железа в стекле [4].

В результате создаются благоприятные условия для возникновения обогащенных окислами железа ликвационных об-

*

Работа выполнена под руководством докт. техн. наук, профессора Л.А. Жуниной.

настей, которые характеризуются склонностью к кристаллизации в интервале температур 650—700°C с образованием твердого раствора магнетита с ферритами Mg, Zn, Cu [1,5].

Кристаллизация пироксенов типа геденбергит-диоксидового ряда твердых растворов в высокожелезистых стеклах начинается в интервале 700—730°C, чему способствуют образовавшиеся ранее кристаллики феррошпинелидов сложного состава [6]. Полимедные могут служить вначале подложкой для зарождения и роста кристаллов пироксеновых твердых растворов, а затем участвовать в образовании твердых растворов с ними [3].

В связи с этим кристаллизация высокожелезистых составов стекол протекает с достаточной интенсивностью, что создает благоприятные предпосылки для проведения их термической обработки с целью получения на основе этих стекол шлакоситаллов по ускоренным одноступенчатым режимам. Весьма существенным технологическим параметром при этом является скорость подъема температуры. Выявлению оптимальной скорости подъема температуры и посвящена настоящая работа.

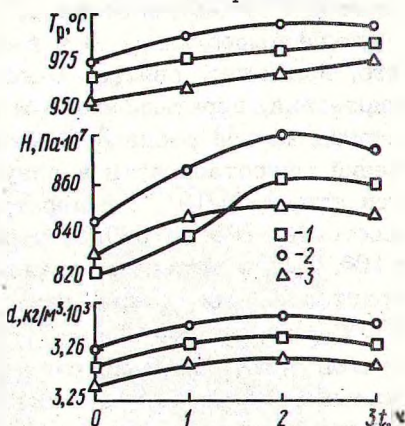


Рис. 1. Изменение плотности (d), микротвердости (H) и температуры размягчения (T_p) продуктов кристаллизации стекла 50 с в зависимости от скорости подъема температуры и длительности выдержки при 950°C: 1—3; 2—4; 3—5 °C/мин.

Изучение влияния одноступенчатых режимов термообработки проводилось на шлакосодержащем стекле 50 с, синтезированном в сильноокислительных условиях при температуре 1450°C с выдержкой в течение 2 ч. Образцы подвергались термообработке по различным режимам со скоростью подъема температуры 3,4 и 5°C/мин до 950°C [1] и выдерживались при этой температуре 0,1,2 и 3 ч. Для изучения образцов использовался комплексный метод, включающий исследование структурно-чувствительных свойств (плотности, микротвердости, температуры размягчения), а также структуры, фазового и количественного состава кристаллических образований [7,8].

Скорость подъема температуры оказывает существенное влияние на изменение значений всех изученных свойств продуктов кристаллизации стекла (рис. 1), что в первую очередь связано с характером минералообразования.

Термообработка стекла 50с сопровождается активной ликвацией и образованием на первой стадии кристаллизации феррошпинелидов со структурой магнетита в интервале температур 650—700°C. За счет этого происходит армирование стекла кристалликами феррошпинелидов, образующимися с достаточно высокой скоростью. В результате отсутствует деформация образцов простой формы в процессе кристаллизации.

Значения свойств образцов (см. рис. 1) свидетельствуют о том, что при нагревании со скоростями подъема температуры 3—5°C/мин до 950°C уже в основном завершены процессы кристаллизации пироксенов в виде твердых растворов геденбергит-диоксидового ряда и феррошпинелидов со структурой магнетита (рис. 2).

Выдержка стекла при 950°C до 2 ч приводит к возрастанию значений микротвердости до 850—880 Па·10⁷ (см. рис. 1). Увеличение выдержки до 3 ч вызывает уменьшение микротвердости что, возможно, связано с началом распада твердого раствора пироксена, пересыщенного железистой составляющей. При этом в период начала распада наблюдается некоторое увеличение значений микротвердости в результате образования мелкодисперсной структуры [9]. Температура размягчения при этом повышается от 975 до 990°C, а плотность от 3,253 до 3,267 кг/м³ × 10³. Более высокими значениями свойств обладают продукты кристаллизации стекла, нагретого со скоростью 4°C/мин до 950°C с выдержкой при данной температуре 2 ч. Структура продуктов кристаллизации стекол, полученных при разных скоростях нагревания и 2-часовой выдержке при 950°C, мелкокристаллическая, однородная, с размерами кристаллов до 0,5 — 1 мкм (рис. 3).

Характер рентгенограмм (см.рис. 2), снятых в области расположения основных межплоскостных расстояний пироксенов и феррошпинелидов, свидетельствует о непрерывном изменении состава пироксенов и шпинелидов при разных скоростях нагревания. В интервалах 18—20, 22—23, 40—42°θ наблюдается расщепление линий спектров, что происходит при деформации элементарной ячейки моноклиных пироксенов или изменении параметров решеток кристаллизующихся фаз с образованием твердых растворов внедрения и замещения [10,11].

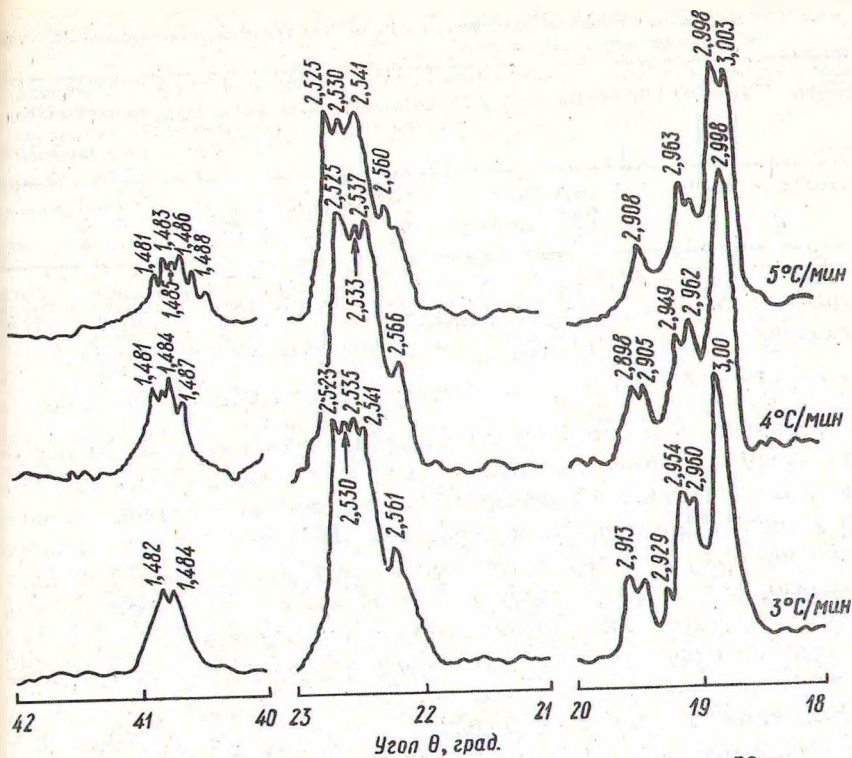


Рис. 2. Фрагменты рентгенограмм продуктов кристаллизации стекла 50 с.

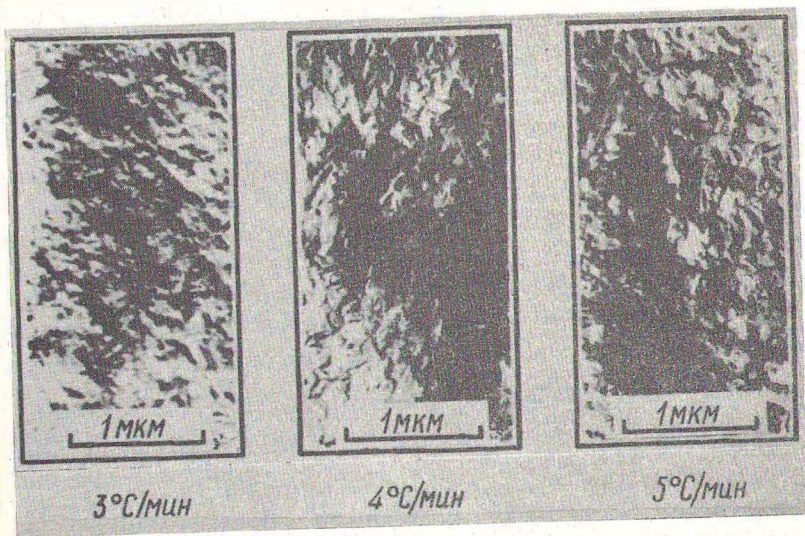


Рис. 3. Электронномикрофотографии продуктов кристаллизации стекла 50 с.

Табл. 1. Зависимость степени кристаллизации стекла 50с и состава кристаллических фаз от скорости нагревания до 950°С

Скорость подъема температуры, °С/мин	Содержание кристаллической фазы, %	Содержание компонентов в кристаллической фазе, %		Отношение количества пироксенов и феррошпинелидов
		пироксены	феррошпинелиды	
3	63,1	53,6	9,5	5,6
4	68,4	58,6	9,8	6,0
5	57,8	50,4	7,4	6,8

При кристаллизации из стекла 50с феррошпинелидов расщепление линий в интервалах 21--23 и 40--42 θ характеризует изменение состава твердых растворов магнетита (Fe_3O_4) с MgFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 и $\delta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [10].

Известно, что свойства ситаллов характеризуются минералогическим составом и количеством кристаллических фаз, а также остаточной стеклофазой [3]. Определение степени кристаллизации продуктов термообработки по методу аморфного рассеяния [7,8] и содержания минералов в кристаллической фазе показало, что закристаллизованные образцы отличаются как количественным, так и качественным ее составом (табл. 1). Эти факторы определяются условиями термообработки, в частности скоростью подъема температуры.

Как видно из таблицы, большую степень кристаллизации имеет образец, полученный при скорости нагревания 4°С/мин: он также характеризуется и более высокими значениями показателей свойств (см. рис. 1). Соотношение между количеством пироксенов и феррошпинелидов изменяется от 5,6 до 6,8 при увеличении скорости нагревания от 3 до 5°С/мин (см. табл. 1). По-видимому, в зависимости от условий нагревания процессы кристаллизации феррошпинелидов и пироксенов протекают с различной скоростью. Так как геденбергит и диопсид образуют между собой непрерывную серию твердых растворов, а входжение в твердый раствор составляющей $\text{CaFe}_2\text{SiO}_6$ ограничено [12], в процессе термообработки стекла создаются благоприятные условия для обогащения стеклофазы окислами трехвалентного железа. По достижении определенной концентрации окислы железа выделяют в малоустойчивую железистую фазу и кристаллизуются с образованием магнетита, который входит в твердый раствор с магнетитом. Кроме того, при скорости нагревания 3°С/мин, по-видимому, около 950°С происходит кристаллохимическая разборка пироксенов. В первую очередь способны распадаться менее устойчивые железистые составляющие пироксеновой кристаллической фазы —

$\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ и $\text{CaFe}_2\text{SiO}_6$, так как геденбергит, напри-
мер, устойчив ниже 965°C [12]. При этом стеклофаза обога-
щается окислами железа, что приводит к кристаллизации "втор-
ичного" магнетита [13] и уменьшению отношения количества
пироксенов к феррошпинелидам до 5,6 (см. табл. 1). Это сви-
детельствует о сложном ходе процессов минералообразования
при нагревании высокожелезистых шлаковых стекол.

Выводы. Установлено, что оптимальной скоростью подъема
температуры термообработки шлакосодержащего стекла 50 с до
 1050°C является $4^\circ\text{C}/\text{мин}$. При этой скорости подъема темпера-
туры образуется плотная однородная структура, обеспечивающая,
в сочетании с определенным фазовым составом (пироксены и
феррошпинелиды) лучшие показатели свойств закристаллизован-
ного материала.

Л и т е р а т у р а

1. Дашинский Л.Г. и др. Исследование влияния условий
термообработки на некоторые свойства высокожелезистых шла-
ковых стекол. — В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные мате-
риалы, 1975, вып. 4, 140—144. 2. Явления ликвации в стеклах.
Л., 1974. 3. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов.
М., 1970. 4. Евстропьев К.С., Петренко Ю.М., Ушаков
Д.Ф. Зависимость физико-химических свойств щелочных желе-
зо-силикатных стекол от условий варки. — Тр. НИИЭмальхим-
маш, вып. 1. Полтава, 1971, 79—89. 5. Будников П.П.,
Гинстлинг А.М. Реакции в смесях твердых веществ. М.,
1971. 6. Павлушкин Н.М. и др. Механизм кристаллизации
железосодержащих стекол с различным соотношением.

$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. — Изв. АН СССР. "Неорганические материалы",
1973, т. 9, № 12, 2198—2201. 7. Павлушкин Н.М., Сен-
тюрин Г.Г., Ходаковская Р.Я. Практикум по технологии
стекла и ситаллов. М., 1970. 8. Зевин Л.С., Завьялова Л.Л.
Количественный рентгенографический фазовый анализ. М.,
1974. 9. Торопов Н.А., Хотимченко В.С. Кристаллизация и
распад твердых растворов в системе $\text{MgSiO}_3\text{—CaMgSi}_2\text{O}_6$. —

Изв. АН СССР "Неорганические материалы", т. 2, 1966, № 5,
907—910. 10. Бернал Дж. Порядок и беспорядок и их отраже-
ние в дифракции. — В сб.: Физика минералов. М., 1964, 11 —
30. 11. Ковалев Г.А., Соколова Е.П., Комков В.И. Эта-
лонные рентгеновские константы некоторых ромбических и мо-
ноклинных пироксенов. Мат-лы ВСЕГЕИ. Сер. мин., 1959, 26, 1, 95—

104. 12. Винчелл А.Н., Винчелл Г. Оптические свойства искусственных минералов. М., 1967. 13. Дашинский Л.Г., Жунина Л.А., Костюнин Ю.М. Исследование структурных и фазовых превращений в процессе ситаллизации железосодержащего шлакового стекла, полученного на основе медеплавильного шлака. — В сб.: Строение и свойства стеклокристаллических материалов на основе горных пород и шлаков. Чимкент, 1974, 191--194.

УДК 666:1.541.6

Л.М. Силич, канд.техн.наук,
В.И. Русак, канд.техн.наук

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ
 $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--BaO}$ В ПРОЦЕССЕ
ТЕРМООБРАБОТКИ *

Целью настоящей работы является исследование структурных превращений стекол системы $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--BaO}$ в зависимости от термообработки.

Одноступенчатые термообработки проводились в интервале температур $700\text{--}1200^\circ\text{C}$ в течение 4 ч. Рассматривались стекла двух типов: со значительным преобладанием MgO над BaO (стекло № 65) и с приблизительно равным их соотношением (стекло № 98).

Как показали результаты электронно-микроскопического исследования, исходные стекла имеют неоднородную структуру с размерами микронеоднородностей $0,1\text{--}0,2$ мк. Термообработка стекла № 65 в области 700°C приводит к заметным изменениям его структуры, усиливающимся при повышении температуры до 820°C . При ее возрастании от 700 до 820°C наблюдается постепенное увеличение числа капель при некотором уменьшении их размеров (рис. 1), что, очевидно, связано с исчезновением высокотемпературной ликвиции, характерной для исходного стекла, и развитием вторичной низкотемпературной метастабильной ликвиции [1]. При дальнейшем повышении температуры обработки происходит некоторое слияние ликвицион-

* Работа выполнена под руководством докт.техн.наук, профессора Н.М. Бобковой. про-