

## Л и т е р а т у р а

1. Роус Б. Стекло в электронике. - М., 1969.
2. Бобкова Н.М., Самуйлова В.Н., Качан И.С. Исследование процессов кристаллизации некоторых ликвирующих стекол на основе системы  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ . - В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты. Минск, 1977, вып. 6, с. 54-59.
3. Ермоленко Н.Н. Термические свойства стекла. - Минск, 1962, с. 117 - 118.
4. Зак А.Ф. Физико-химические свойства стеклянного волокна. М., 1962, с. 10.
5. Справочник по технологии стекла. Под ред. И.И.Китайгородского и С.И.Сильвестровича. - М., 1963, 149, 226, с. 882-834.
6. Дуброво С.К. Стекло для лабораторных изделий и химической аппаратуры. - М.-Л., 1965, с. 75.
7. Шилл Ф. Пеностекло. - М., 1965. с. 16.
8. Санкова Л.И. Данбуритовый концентрат для варки борных стекол. - Стекло и керамика, 1966, № 7, с. 32-33.
9. Ермоленко Н.Н. К вопросу о стеклообразовании. - В сб.: Стеклообразное состояние. - М.-Л., 1960, с. 128-129.
10. Ермоленко Н.Н. Зависимость стеклообразования от состава и строения неорганических стекол. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1974, вып. 2, с. 5-12.
11. Ермоленко Н.Н. О зависимости некоторых физических свойств стекол от их химического состава и структуры. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1976, вып. 5, с. 3-9.
12. Seearstone K., Tsard I.O., The chemical durability of  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glass. Glass Technology, 1965, 6, N 6, p. 184-189.

УДК 666.112.3(0.88.8)

Л.А. Жунина, Т.И. Ротман, Л.Г. Дашинский,  
О.С. Бабушкин, В.Н. Пашкевич

### СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ ШЛАКА КОМБИНАТА "ЮЖУРАЛНИКЕЛЬ"

Шлаки от плавки окисленных никелевых руд не представляют интереса с точки зрения извлечения железа, так как его содержание колеблется в пределах 13-22 [1]. Поэтому большая часть их сливается в отвалы. Целесообразным является применение этих шлаков для получения строительных материалов, хи-

мически стойких защитных материалов, шлакоситаллов [2, 3]. При синтезе шлакоситаллов обычно вводят катализаторы кристаллизации в виде соединений  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  [2, 3]. Химический состав шлака представлен следующими окислами (мас.%):  $\text{SiO}_2$  48,29;  $\text{MnO}$  0,47;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  4,47;  $\text{FeO}$  21,97;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,71;  $\text{TiO}_2$  0,12;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  0,28;  $\text{CaO}$  11,65;  $\text{MgO}$  11,05;  $\text{Na}_2\text{O}$  0,62;  $\text{K}_2\text{O}$  0,39;  $\text{SO}_3$  0,15;  $\text{S}^{2-}$  0,23. Одновременное присутствие в шлаке окислов железа, марганца, хрома и титана при определенных условиях может способствовать процессу объемной кристаллизации стекла, выделению хромжелезистых шпинелидов, инициирующих формирование твердых растворов пироксенов [4, 5]. В результате отпадает необходимость дополнительного введения катализаторов кристаллизации. Отвальный шлак гранулируется после выпуска с размером гранул 2–5 мм, которые имеют стеклообразную структуру. Предварительные исследования по варке шлаков при  $1500^\circ\text{C}$  без добавок показали, что расплав шлака полностью кристаллизуется при отливке. Рентгенофазовый анализ продуктов термообработки обнаружил, что при кристаллизации расплавов шлаков выделяются пироксен со структурой диопсида и небольшое количество хромшпинелидов.

Варку шлаковых стекол проводили в газовой печи в фарфоровых тиглях емкостью 300 мл при  $1450\text{--}1500^\circ\text{C}$  в окислительных условиях. Исходя из химико-минералогического состава шлака и проектируемого нами пироксенового состава продуктов кристаллизации, исследовалась область составов стекол в системе шлак–песок–сульфат натрия. Ниже приводится содержание основных компонентов:

Серия	Шлак	Песок	Сульфат натрия
I	45–80	20–55	–
II	47,5–82,5	15–50	2,5
III	45–80	15–50	5
IV	47,5–77,5	15–50	7,5
V	45–75	15–50	10

Первая серия составов не проварилась. Синтез стекол II–V серий составов показал, что черные стекла с блестящим изломом получают из составов 45–75 мас.% шлака, 15–30 – песка, 5–10 мас.% сернокислого натрия. Стекла II серии имеют поверхностную кристаллическую корку. На основании вышеизложенного изучалась кристаллизационная способность стекол III–V серии политермическим методом. Стекла выдерживались в

градиентной печи в интервале температур 400–1200°C в течение 2 ч и охлаждались на воздухе. Результаты кристаллизации оценивались визуально (рис. 1). У стекол III серии нижний предел кристаллизации 500–600°C. Кристаллизация начинается с поверхности и распространяется вглубь; при температуре

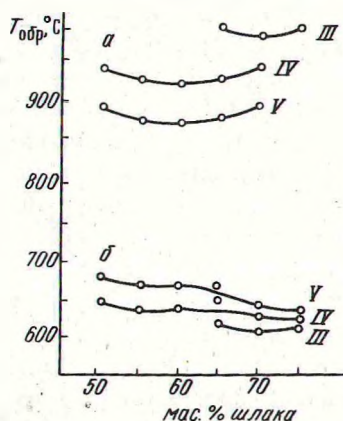


Рис. 1. Изменение кристаллизационной способности шлако содержащих стекол в зависимости от содержания шлака:

а — изменение температуры начала объемной кристаллизации; б — изменение нижнего предела кристаллизации.

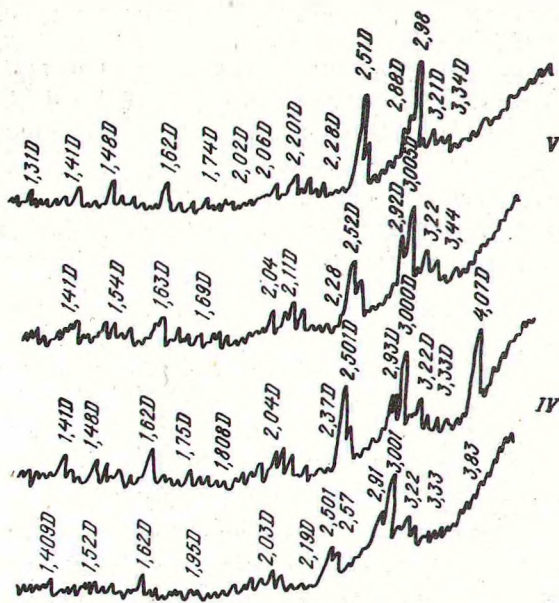


Рис. 2. Рентгенограммы продуктов кристаллизации стекол оптимальных составов при температуре 900–1000°C.



990<sup>0</sup>С стекла закристаллизованы полностью. Структура образцов мелкокристаллическая, сплошная. У образцов IY серии отмечается также повышенная склонность к кристаллизации. Для стекол IY серии нижний предел кристаллизации 530<sup>0</sup>С, верхний – выше 1200<sup>0</sup>С. Все образцы имеют плотную однородную структуру. Особый интерес представляют стекла Y серии. Температура нижнего предела кристаллизации у них сдвинута в область меньших температур и составляет 500<sup>0</sup>С. Структура образцов мелкокристаллическая. Для стекол всех серий отмечается закономерное увеличение кристаллизационной способности по мере уменьшения в их составе содержания SiO<sub>2</sub> и увеличения CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Это, очевидно, объясняется тем, что с уменьшением содержания стеклообразователя SiO<sub>2</sub> происходит деполимеризация кремнекислородного каркаса, что способствует интенсификации процесса кристаллизации. Объемная кристаллизация отмечается уже при 610<sup>0</sup>С. Лучшей кристаллизационной способностью обладают стекла Y серии. Рентгенофазовый анализ закристаллизованных образцов в интервале 800–900<sup>0</sup>С показал (рис. 2), что основной кристаллической фазой шлакосодержащих стекол является пироксеновый твердый раствор на основе диопсида и геденбергита ( $d = 2,93, 3,001 \text{ \AA}$ ). Кроме того, отмечается выделение феррошпинелидов ( $d = 2,51, 1,62, 1,48 \text{ \AA}$ ). Таким образом, экспериментальное исследование стеклообразования и кристаллизационной способности стекол показало: при подшишковке песком и сульфатом получают стекла с удовлетворительными свойствами, обладающие способностью объемно кристаллизоваться без введения дополнительного катализатора кристаллизации.

#### Л и т е р а т у р а

1. Переработка шлаков цветной металлургии в десятой пятилетке/ Под ред. М.М.Лакерника. – М., 1977.
2. Кручинин Ю.Д., Кручинина Л.П., Худяков И.Ф. Использование отвальных шлаков от плавки окисленных никелевых руд. – М., 1977.
3. Мазуренко В.Д., Скопаров В.И., Мартынова Л.Н. Исследование влияния содержания шлака и вида щелочного оксида на некоторые свойства шлаковых стекол. – В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1975, вып. 4, с. 65.
4. Жунина Л.А., Яглов В.Н., Кузменков М.И. Пироксеновые ситаллы. – Минск, 1974.
5. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. – М., 1970.