

минарном потоке электролита. - В сб.: Химия и химическая технология. Минск, 1977, вып. 12, с. 5. 4. Кузьминов С.С., Ковчур С.Г., Лапин А.М. Основы технологии химического фрезерования. - Минск, 1979, с. 135. 5. Ковчур С.Г., Гайдук А.П., Ермоленко Н.Н. Исследование процесса химполивки хрустальных стекол. - В сб.: Пути повышения эффективности производства и качества изделий сортового и тарного стекла. Минск, 1980, с. 57-59.

УДК 666.112.3(0.8.88)

Т.И.Ротман, мл.науч.сотр., Л.Г.Дашинский, канд.техн.наук, ст.науч.сотр. (БТИ)

РАЗРАБОТКА РЕЖИМА ТЕРМООБРАБОТКИ ШЛАКОСОДЕРЖАЩЕГО СТЕКЛА ШН 60*

Одним из рациональных способов переработки шлаков является получение на их основе шлакоситаллов методом направленной кристаллизации стекла [1]. Свойства стеклокристаллического материала определяются составом исходного стекла, режимом его термообработки и свойствами основной минералообразующей кристаллической фазы [2-6].

Объектом исследования явилось стекло ШН 60, содержащее 60 мас. % шлака комбината "Южуралникель", с подшихтовкой недефицитными сырьевыми компонентами [7].

В исходном стекле ШН 60 наблюдается неоднородная структура с размером частиц 0,3 мкм. В процессе фазового разделения, очевидно, главную роль играют FeO и примесные окислы Cr_2O_3 , TiO_2 , MnO , входящие в состав шлака. Наличие в никелевом шлаке тугоплавких примесей (Cu, Co, Ni и др.) усиливает неоднородное строение стекла ШН 60. Все это вызывает разделение стекла на микрофазы, обогащенные, вероятно, SiO_2 , FeO. Указанные явления способствуют гетерогенной объемной кристаллизации стекла ШН 60.

Имеющийся интенсивный экзoeffект при 820°C на термограмме стекла ШН 60 свидетельствует о его высокой кристаллизационной способности (рис. 1).

Проведение одноступенчатой термообработки шлакосодержащего стекла в интервале 600-1050°C с выдержкой 2 ч на

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

каждой температурной позиции показало, что на начальных этапах кристаллизации при 650°C выделяются шпинелиды и диопсидоподобный твердый раствор. Вероятная формула шпинелидов $(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$. Их диагностирование с помощью РФА затруднено ввиду близости параметров кристаллических решеток и широкого изоморфизма [2]. Интенсивное пироксенообразование у термообрабатываемого стекла ШН 60 происходит при $800-950^{\circ}\text{C}$. Согласно [8], шпинелиды по мере повышения температуры частично растворяются в пироксеновых новообразованиях. Шпинелиды не только стимулируют, но и участвуют в формировании пироксенов сложного состава [2].

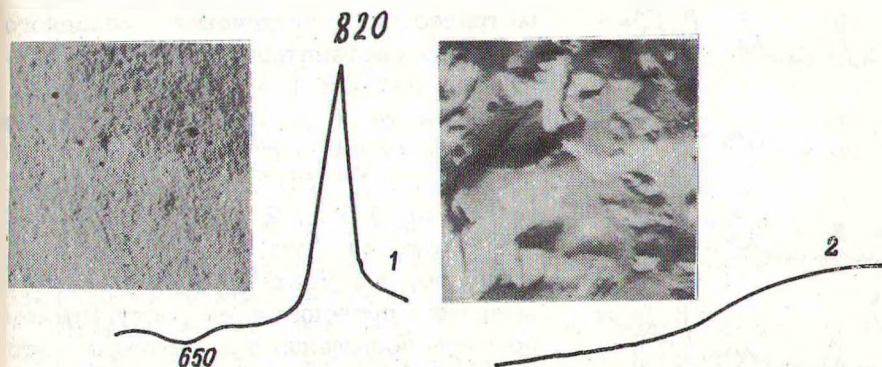


Рис. 1. Кристаллизационная способность и структура стекла ШН 60: 1 – исходное стекло, 2 – термообработанное при оптимальных условиях.

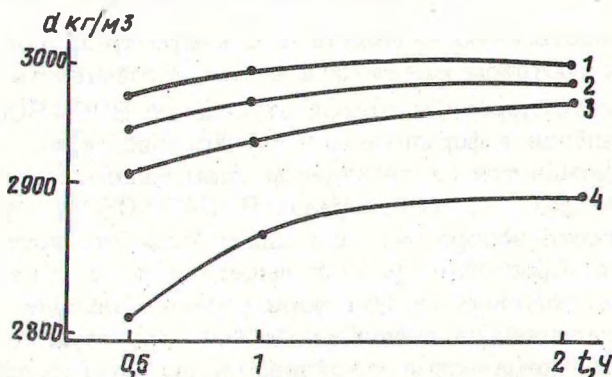


Рис. 2. Изменение плотности стекла ШН 60 в зависимости от условий термообработки на II ступени: 1 – 950°C ; 2 – 900°C ; 3 – 850°C ; 4 – 800°C .

Однако полученные по одноступенчатому режиму образцы имеют недостаточную степень кристаллизации и невысокие значения физико-химических свойств.

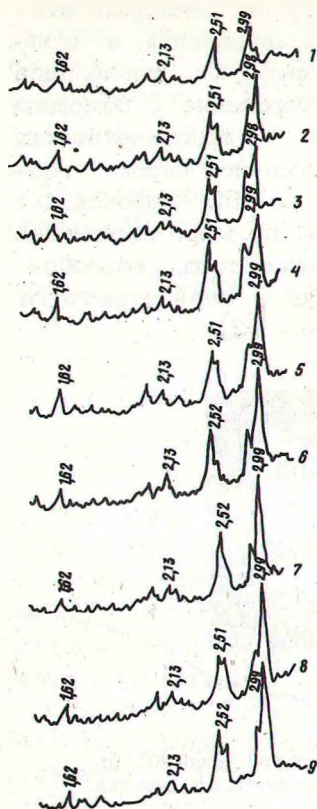


Рис. 3. Дифрактограммы продуктов термообработки стекла ШН 60 в зависимости от условий термообработки на II ступени:
1 – 800°C – 0,5 ч; 2 – 800°C – 1 ч; 3 – 800°C – 2 ч; 4 – 850°C – 0,5 ч; 5 – 850°C – 1 ч; 6 – 850°C – 2 ч; 7 – 900°C – 1 ч; 8 – 950°C – 1 ч; 9 – 950°C – 2 ч.

Для повышения показателей свойств закристаллизованных образцов разработан двухступенчатый режим термообработки стекла. Температура первой ступени выбиралась в области дилатометрического размягчения исходного стекла и составляла 670°C. Длительность выдержки 1 ч [1].

Выбор температуры второй ступени термообработки осуществлялся в интервале 800–950°C, время варьировалось от 0,5 до 2 ч 1, 2. Изучение плотности (рис. 2) на I ступени показало, что увеличение длительности выдержки приводит к ее росту. Причем по мере повышения температуры это влияние уменьшается. При 950°C и выдержке 2 ч плотность достигает 2970 кг/м³ (см. рис. 3).

Непосредственную взаимосвязь с микроструктурой материала и фазовым составом имеет химическая устойчивость [6]. При увеличении температуры второй ступени до 800–900°C происходит интенсивное формирование пироксеновой фазы (рис. 3). Это сопровождается закономерным повышением химической устойчивости (рис. 4). В интервале 900–950°C замедляется процесс пироксенообразования и химическая стойкость почти не изменяется. Продление времени выдержки до 2 ч на II ступени термообработки способствует формированию наиболее плотной, тонкокристаллической диопсидоподобной структуры (см. рис. 1, 2). Значения химической устойчивости при этих условиях к 1 н HCl, 1 н NaOH и воде составляют соответственно (в мас. %): 99, 96; 99, 70; 99, 90 (см. рис. 4). Эти данные полностью согласуются с ЭМ- и термографическими исследованиями (см. рис. 1). Размеры кристаллов термообработанного образца составляют 0,3 мкм.

Отсутствие на термограммах термообработанных образцов,

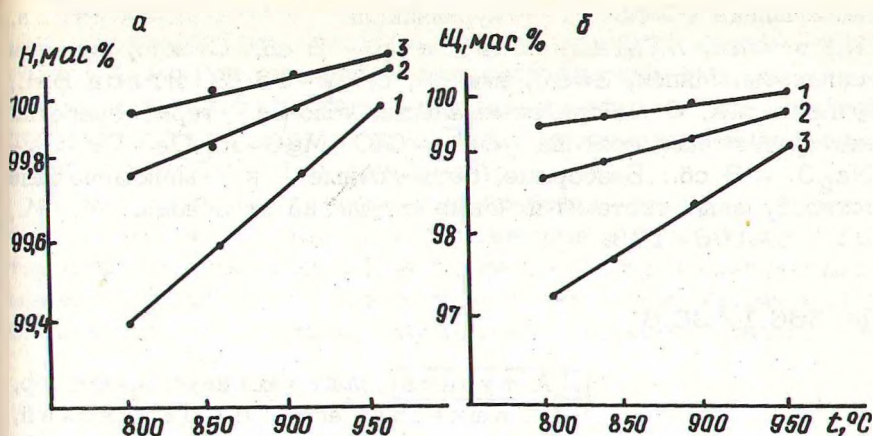


Рис. 4. Изменение химической устойчивости стекла ШН 60 в зависимости от условий термообработки на II ступени. Химическая стойкость:

а - к 1 н НСl, б - к 1 н NaOH; выдержка: 1 - 30 мин, 2 - 1 ч, 3 - 2 ч.

полученных при 670°C - 1 ч (I ступень) и 950°C - 2 ч (II ступень), экзо- и эндоэффектов свидетельствует о практической завершенности кристаллизации стекла [2].

Проведенные исследования показывают, что термообработка стекла ШН 60 по указанным условиям позволила получить мономинеральный пироксеновый шлакоситалл с высокими показателями физико-химических свойств.

Л и т е р а т у р а

1. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. - М., 1979. - 360 с.
2. Жунина Л.А., Кузменков М.И., Яглов В.Н. Пироксеновые ситаллы. - Минск, 1974. - 224 с.
3. Китайгородский И.И., Павлушкин Н.М., Колесов В.Н. Связь фазово-структурных изменений и свойств шлакоситаллов с их химическим составом. - В сб.: Стеклообразные системы и материалы. Рига, 1967, с. 207-217.
4. Кручинин Ю.Д., Кручинина Л.П., Устьянцева Ф.А. О влиянии окиси хрома на кристаллизацию стекол пироксенового состава. - Изв. АН СССР. Сер. "Неорган. мат-лы", 1972, т. 8, № 5, с. 911-915.
5. Исследование влияния двухступенчатой термообработки на свойства, структуру и фазовый состав продуктов кристаллизации стекла 60 Д/4С / Ю.М.Костюнин, Л.А.Жунина, Л.Г.Дашинский, О.С.Бабушкин. - Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. Минск, 1980, с. 77-81.
6. Ходаковская Р.Я. Химия титансодержащих стекол и ситаллов. - М., 1978. - 284 с.
7. Стеклообразование и кристаллизационная способность стекол на

основе шлака комбината "Южуралникель" / Л.А.Жунина, Т.И.Ротман, Л.Г.Дашинский и др. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты. Минск, 1980, вып. 9, с. 12-15. 8. Яглов В.И., Жунина Л.А. О выборе оптимальных условий термообработки некоторых стекол состава $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$. - В сб.: Безборные, бесщелочные и малощелочные стеклообразные системы и новые стекла на их основе. М., 1967, с. 166-173.

УДК 666.1.038.8

Л.А.Жунина, докт.техн.наук, профессор,
В.Н.Пашкевич, асп., Л.Г.Дашинский,
канд. техн. наук, ст. науч. сотр. (БТИ)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЗУЮЩЕГОСЯ СТЕКЛА

Использование многоступенчатых режимов термообработки стекла обусловлено необходимостью получения заданных кристаллических фаз в оптимальном соотношении с остаточным стеклом, а также осуществлением этого процесса в минимальное время. Это обеспечивает экономическую эффективность технологического процесса получения ситаллов [1, 2].

В данной работе исследовалось влияние условий термообработки стекла на основе глины в системе $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-R}_2\text{O}$ на свойства, структуру и фазовый состав с целью выбора оптимального режима ситаллизации.

Первая ступень термообработки предварительно выбиралась исходя из температурного интервала эндотермического эффекта на кривой ДТА (рис. 1) в области, где наблюдаются ликвации и другие структурные превращения, а также происходит размягчение стекла. Учитывалось, что первая ступень термообработки должна находиться на 10-30°C ниже температуры размягчения [1, 2]. В случае многокомпонентной системы увеличивается возможность возникновения ликвационной структуры и низкотемпературного выпадения примесных и других кристаллических фаз с большей скоростью образования зародышей кристаллов [3]. При дальнейшей термообработке это обеспечивает мелкокристалличность образцов.

Скорость подъема температуры до 1 ступени принята 300°C/ч [1], но в каждом конкретном случае она должна регламентироваться размерами обрабатываемых изделий и их конфигурацией.