

Состав 56/45 прошел успешную промышленную апробацию на заводе "Автостекло" (г. Константиновка).

На комбинате "Белорускалий" проводятся испытания ситалловых плиток состава 56/45. Была произведена опытная защита ситалловой плиткой состава 56/45 желоба надрешеточного продукта дугового сита.

### Л и т е р а т у р а

1. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. — М., 1979.
2. Жунина Л.А., Кузьменков М.И., Яглов В.Н. Пироксеновые ситаллы. — Минск, 1974.
3. Павлушкин Н.М., Шарифиев М.Т., Сулейменов С.Т. Влияние двуокиси титана на фазовый состав стеклокристаллических материалов. — Изв. АН СССР. Сер. "Неорганич. мат-лы", 1968, № 4, с. 635.
4. Ермоленко Н.Н., Трунец И.А. Влияние термобработки на свойства и структуру стекол системы  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ . — В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1975, вып. 4, с.144.
5. Манченко З.Ф. Исследование процесса кристаллизации стекол системы  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ . — В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1974, вып. 3, с. 144.

УДК 666.112.3/0.88.8/

Т.И. РОТМАН, Л.Г. ДАЩИНСКИЙ,  
Л.А. ЖУНИНА

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИМЕСЕЙ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ СТЕКОЛ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ШЛАКОВ КОМБИНАТА "ЮЖУРАЛНИКЕЛЬ"

Известно [1,2], что малые добавки, являющиеся примесными компонентами в шлаках, существенно влияют на кристаллизационную способность шлаковых стекол, что обуславливает возможность получения на их основе шлако-ситаллов.

Широкий изоморфизм, характерный для пироксенов [2], открывает большие перспективы для синтеза материалов на основе шлаков цветной металлургии, отличающихся сложностью состава [3]. Практически все компоненты, имеющиеся в составе шлака, могут входить в решетку пироксенов при сохранении почти мономинерального состава кристаллической фазы [3].

Шлак комбината "Южуралникель" отличается присутствием в составе ряда примесных компонентов:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  и др. Содержание каждого из них не превышает 1 мас.%. Известно [1-3], что тугоплавкие примеси при получении шлако-ситаллов являются катализаторами кристаллизации, так как снижают работу образования критического зародыша. При этом создаются поверхности раздела фаз, в результате чего примеси уменьшают затраты свободной энергии на образование критического зародыша в свободном пространстве [4,5]. На примесях может образовываться минеральная фаза с деформированной кристаллической решеткой, приспособленной к структуре

подложки. Все это в конечном итоге стимулирует процесс кристаллизации стекол различных составов [4,5].

При совместном введении катализаторов их суммарную концентрацию можно несколько уменьшить. В результате сложного механизма их воздействия происходит весьма заметное усиление процесса кристаллизации шлакового стекла [5]. Окислы хрома и марганца влияют на валентность железа и тем самым изменяют химические свойства и структуру стекла и ситалла [3,6,7].

Для выяснения действия примесей, находящихся в шлаке, на кристаллизационную способность шлаковых стекол нами синтезированы модельные стекла из х.ч. материалов оптимального состава, соответствующие составу шлакоситалла. В стекло вводились добавки окислов хрома, титана, марганца, калия и различные сочетания из них. Количество добавок варьировалось в пределах 0,25–1,0 мас.%, что соответствовало содержанию их в шлаковых стеклах оптимальной области.

Варка стекол проводилась в газовой печи при 1450°C в течение 1,5 ч. Кристаллизационная способность стекол исследовалась комплексным методом с привлечением дифференциально термического анализа (ДТА), рентгенофазового (РФ) и электронно-микроскопического (ЭМ) методов исследований [8].

Известно [9, 10], что о природе превращения, совершившегося в минерале, можно до некоторой степени судить по геометрическим элементам кривой ДТА, т.е. по величине площади, амплитуде, интервалу температур эффекта. Если экзотермический эффект фиксируется в узком интервале температур в виде интенсивного остроконечного и симметричного пика, это указывает на большую скорость, "взрывной" характер превращения. Обычно подобные эффекты соответствуют образованию новых кристаллических фаз из тонкодисперсных продуктов распада минералов и т.д. Растянutosть, пологая форма и асимметричность экзотермического эффекта свидетельствуют о медленном, постепенном процессе, зависящем в основном от окислительной способности среды, а также неизометричности зерен образца. Обычно такой эффект обусловлен процессами окисления и выгорания [10]. С помощью ДТА можно ориентировочно определить температуру образования кристаллов разных фаз по экзотермическим пикам. Эндотермический эффект соответствует активным структурным превращениям, температурному интервалу размягчения стекла, ликвационным процессам и т.д. [9, 10].

Термографическое исследование стекла без добавок показало наличие экзoeffекта при 740°C и слабо выраженного эндoeffекта при 650°C (рис. 1). В интервале температур термообработки 900–1000°C основными кристаллическими фазами являются пироксеновые твердые растворы диопсид-геденбергитового ряда (рис. 2). Структура продуктов кристаллизации крупнокристаллическая, размеры кристаллов около 1 мкм (рис. 3).

При введении  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  от 0,25 до 1,0 мас.% в состав модельного стекла наблюдается интенсификация кристаллизации. ДТА показал, что основная кристаллическая фаза образуется при  $720^\circ\text{C}$ . Эндозффект, наблюдаемый при  $1100^\circ\text{C}$ , обусловлен полиморфными превращениями. Продукты термообработки стекла, содержащего 0,5 мас. %, полученные в интервале  $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ , отличаются плотной кристаллической структурой — размеры кристаллов  $< 1$  мкм (см. рис. 3). Первоначально в указанном интервале выделяются феррошпинеле-

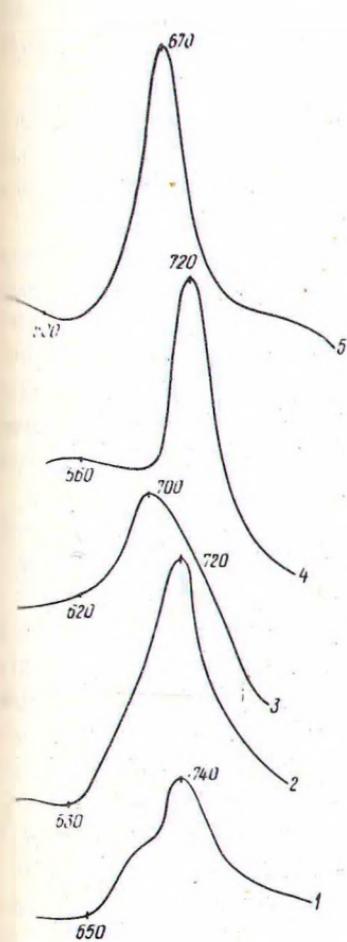


Рис. 1. Термограммы модельных стекол с отдельными добавками (в мас. %):  
 1 — исх.; 2 —  $\text{TiO}_2$  — 0,5%; 3 —  $\text{K}_2\text{O}$  — 0,5; 4 —  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  — 0,5; 5 —  $\text{MnO}_2$  — 0,5.

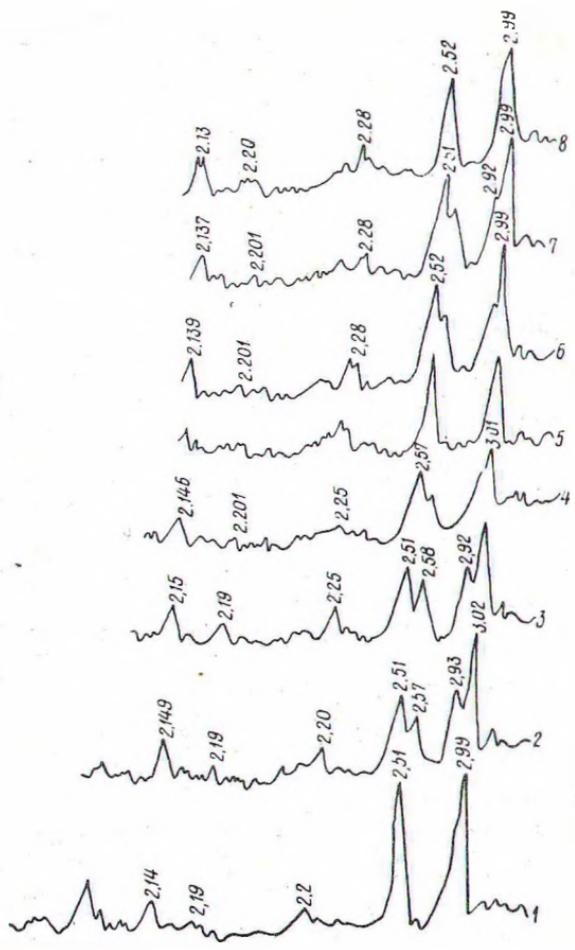


Рис. 2. Рентгенограммы модельных стекол (в мас. %):  
 1 — исх.; 2 —  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  — 0,5; 3 —  $\text{MnO}_2$  — 0,5; 4 —  $\text{TiO}_2$  — 0,5; 6 —  $\text{TiO}_2$  0,25 +  $\text{MnO}_2$  — 0,25; 7 —  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  — 0,25 +  $\text{MnO}_2$  0,25; 8 —  $\text{TiO}_2$  0,25 +  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  0,25.

лиды типа магнетита ( $d$  1.63; 2.15; 2.58 Å), которые затем большей частью растворяются в пироксене [3]. На рентгенограмме появляются дуплеты ( $d$  2.508; и 2.58; 2.92 и 3.01 Å) (см. рис. 2).

Сравнение с образцом без добавок показало, что величина экзопика и угол наклона значительно выше у стекла с 0,5 мас.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Расстояние между экзо- и эндоэффектом минимальное, что свидетельствует о сближении максимумов температур образования зародышей и роста кристаллов [9].

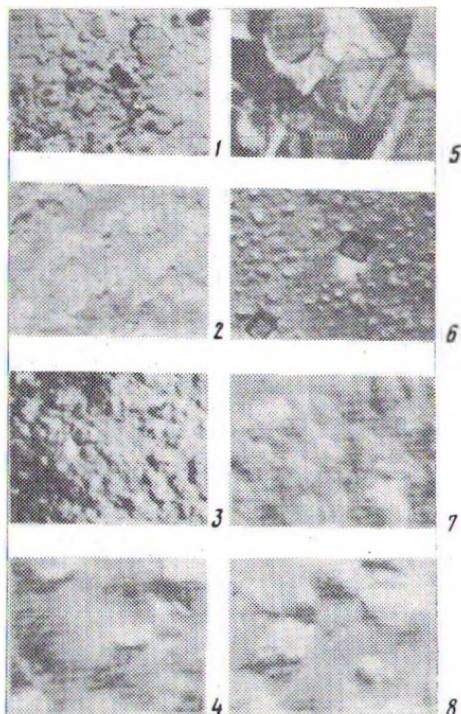


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки стекол с добавками (в мас.%) :

1 – исх.; 2 –  $\text{TiO}_2$  – 0,25; 3 –  $\text{K}_2\text{O}$  – 0,25; 4 –  $\text{TiO}_2$  0,25 +  $\text{MnO}_2$  – 0,25; 5 –  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – 0,25; 6 –  $\text{MnO}_2$  – 0,25; 7 –  $\text{TiO}_2$  – 0,25 +  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – 0,25; 8 –  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – 0,25 +  $\text{MnO}_2$  – 0,25.

Действие оксидов марганца при кристаллизации модельных стекол сложно [3]. Структурно-химические особенности пироксенов [3,5] показывают, что одним из компонентов пироксеновых ситаллов могут явиться оксиды марганца [11]. Термограмма марганецсодержащего стекла с 0,5 мас.%  $\text{MnO}_2$  отличается смещением фазовых превращений в область низких температур; температура экзоэффекта составляет  $670^\circ\text{C}$ , а эндоэффекта –  $600^\circ\text{C}$  (см. рис. 1). Основная кристаллическая фаза представлена диоксид-геденбергитовым твердым раствором и феррошпинелидами типа магнетита (см. рис. 2). Образование феррошпинелидов при кристаллизации марганецсодержащего стекла подтверждается данными ЭМА. Образцы, содержащие оксиды марганца, отличаются плотной мелкокристаллической структурой с размерами кристаллов  $\approx 0,5$  мкм (см. рис. 3).

Окислы титана способствуют расслаиванию стекла, так как титан имеет высокий заряд и достаточно большую силу поля [3,5]. Эндоэффект при

730°C, очевидно, вызван ликвационными процессами, происходящими в титано-содержащем стекле (см. рис. 1). Об интенсивном процессе структурных превращений свидетельствует экзотермический эффект при 720°C, имеющий значительную высоту. РФА (см. рис. 2) фиксирует образование пироксеновых твердых растворов ( $d$  2.63; 2.52; 3.01 Å). Структура образцов плотная, но более хрупкая, чем у марганецсодержащих стекол ( $< 1$  мкм) (см. рис. 3).

Присутствие  $K_2O$  несколько снижает температуру экзотермического эффекта, но на вид кристаллических фаз и структуру образцов существенного влияния не оказывает (рис. 1, 2, 3). Поэтому в дальнейшем действие  $K_2O$  нами не изучалось.

Для изучения влияния комбинированных добавок на кристаллизационную способность модельного стекла нами введены (по 0,25 мас.%) следующие окислы:  $Cr_2O_3 + MnO_2$ ,  $Cr_2O_3 + TiO_2$ ,  $TiO_2 + MnO$ . Это количество близко к реальному шлаковому стеклу оптимального состава.

Комплексные исследования показали, что введение комбинированных добавок до 1 мас.% в состав модельных стекол усиливает их кристаллизационную способность. Плотной мелкокристаллической структурой отличаются образцы, содержащие добавки оксидов хрома с марганцем или титана с хромом (см. рис. 3). Основная кристаллическая фаза представлена диоксид-геденбергитовым твердым раствором (см. рис. 2). В отличие от образцов с добавками отдельных окислов по 0,5 мас.% интенсивность основных максимумов пироксена возрастает (см. рис. 2).

По степени уменьшения влияния на кристаллизационную способность комбинированные добавки можно расположить в следующий ряд:  $(Cr_2O_3 + MnO_2) \rightarrow (Cr_2O_3 + TiO_2) \rightarrow (MnO_2 + TiO_2)$ .

Таким образом, по данным проведенных исследований, присутствующие в шлаке оксиды титана, хрома, марганца и калия стимулируют процесс кристаллизации шлаковых стекол. Установлено, что на начальных стадиях кристаллизации образуются метастабильные феррошпинелиды типа магнетита и на их основе происходит кристаллизация ведущей фазы — пироксенового твердого раствора диоксид-геденбергитового ряда.

Наиболее эффективное действие на кристаллизацию стекла оказывает сочетание оксидов хрома, титана и марганца. Следовательно, на основе шлаков "Южуралникель" можно получить шлакоситаллы без специального введения стимуляторов кристаллизации. Катализируется кристаллизация за счет примесей, содержащихся в шлаке. Это значительно упрощает технологию и может дать высокий экономический эффект.

## Л и т е р а т у р а

1. Коржинский Д.С. Исследование природного и технического минералообразования. — М., 1966.
2. Турнбалл Д. Примеси и дефекты. — М., 1960.
3. Жунина Л.А., Кузьменков М.И., Яглов В.Н. Пироксеновые ситаллы. — Минск, 1974.
4. Зуева В.Н. Влияние малых добавок переходных элементов на процесс ситаллиза-

ции стекла в системе  $MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ : Автореф. дис. канд. техн. на к. — М., 1969. 5. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. — М., 1979. 6. Стопина Л.В., Павлушкин Н.М., Гуревич Ц.Н. О влиянии добавок  $P_2O_5, Cr_2O_3, Mn_2O_3$  на кристаллизацию стекол шлакового состава. — Тр. Моск. хим.-технолог. ин-т им. Д.И.Менделеева. — М., 1969, вып. 63, с. 67–72. 7. Новиков Г.В., Носова В.С., Попов В.И. Влияние окислов марганца на свойства железосодержащих ситаллов. Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы, 1976, т. 12, № 6, с. 1103–1107. 8. Павлушкин Н.М., Сентюрин Г.Г., Ходаковская Р.Я. Практикум по технологии стекла и ситаллов. — М., 1970. 9. Берг Л.Г. Введение в термографию АН СССР. М., 1961. 10. Термический анализ минералов и горных пород/ В.М.Иванова, Б.К.Касатов, Е.Л.Красавина, Е.Л.Розина. — Л., 1974, с. 399. 11. Дир У.А., Хаун Р.А., Зусман Д.Н. Породообразующие минералы. Т. 2. Цепочечные силикаты. — М., 1965, 406 с.

УДК 666.117.903880046

Г.Г.СКРИПКО, О.С.БАБУШКИН,  
А.К.БАБОСОВА

## СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПИРОКСЕНОВЫХ СТЕКОЛ С ДОБАВКАМИ $ZnO, ZrO_2, SnO_2, TiO_2$ В ПРОЦЕССЕ ОДНОСТАДИЙНОЙ ТЕРМООБРАБОТКИ

Исследования широкой области пироксеновых составов стекол [1] показали, что в соответствующих системах возможно получение стеклокристаллических материалов с повышенными значениями химических и прочностных свойств.

Изучение влияния тепловой обработки на структуру и свойства стекол позволяет судить о полноте протекания кристаллизационных процессов в них и о степени завершенности формирования стеклокристаллической структуры [1,2].

На основе данных эксперимента, проведенных ранее [3], разработан оптимальный пироксеновый состав стекла с добавками оксидов титана, цинка, циркония и олова, пригодного для получения ситаллов с повышенными химическими и прочностными свойствами.

Для оценки влияния режима термообработки на структурные изменения образцов, а также на их свойства было проведено комплексное исследование, включающее рентгенофазовый, дифференциально-термический и электронно-микроскопический анализы, ИК-спектроскопию и изучение некоторых свойств (плотности, ТКЛР, химической устойчивости к 1 н HCl). Одностадийные термообработки проводились на оптимальном составе стекла в интервале 600–1200°C с шагом варьирования 50°C в течение 2 ч. Тепловая обработка (рис. 1–4) влияет на свойства и структуру исследуемых образцов.

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