

Л.Г.ДАЩИНСКИЙ, канд.техн.наук (БТИ),  
Р.И.САС, Т.Е.ГОЛИУС, канд-ты техн.наук  
(НИИАвтостекло), В.Н.ПАШКЕВИЧ,  
Я.С.ГОРЛУКОВИЧ (БТИ),  
В.Т.ШЕВЧЕНКО (НИИАвтостекло)

## ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫХ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ШЛАКА

В настоящее время важное значение приобретает использование вторичного сырья для производства строительных материалов. Одним из таких видов сырья являются металлургические шлаки, на основе которых можно получать шлаковые стекла и шлакоситаллы [1, 2].

Составы стекол для исследования приняты в системе  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  при возможном приближении их к волластонитовой области на диаграмме состояния. Их расчет производился исходя из химического состава шлака Салдинского металлургического завода (СМЗ), пересчитанного на 100%. Принималось, что в состав стекла вводится 50 и 60% шлака на 100 частей стекла. В необходимом по расчету количестве осуществлялась подшихтовка песком, мелом, техническим глиноземом, а также  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ . Были получены шлаковые стекла черного цвета, содержащие (в % по массе):  $\text{SiO}_2$  — 51,18—60,18;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 6,47—10,0;  $\text{CaO}$  — 20—26,25;  $\text{MgO}$  — 2,89—5,14;  $\text{MnO}$  — 0,45—1,04;  $\text{FeO}$  — 0,22—0,70;  $\text{S}$  — 0,27—0,86;  $\text{TiO}_2$  — 0,42—0,59;  $\text{Na}_2\text{O}$  — 4,37—4,56;  $\text{F}_2$  — 0,97—2,36.

Установлено, что все стекла провариваются и осветляются при температуре  $1460 \pm 10^\circ\text{C}$  с выдержкой в течение 1—2 ч. Их выработка может производиться методами литья и прессования.

Гранулированный доменный шлак СМЗ обладает стеклообразной рентгеноаморфной структурой. На термограммах разных партий шлака наблюдаются

экзотермические эффекты в интервале 915–935 °С (рис. 1). На дифрактограмме продуктов термообработки порошка шлака после нагревания до 1000 °С имеются межплоскостные расстояния анортита ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ); окерманита ( $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ); геленита ( $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ); диопсида ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ). После варки шлака при 1400 °С образуется рентгеноаморфное стекло черного цвета.

Кристаллизационную способность стекол изучали методом стабильного падения температур в интервале 600–1100 °С. Плотность определяли в соответствии с ГОСТ 9553–60, ТКЛР–ГОСТ 10978–69, химическую устойчивость – с ГОСТ 10134–62. Микротвердость измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке на алмазную пирамиду 0,1 кг [3].

По кристаллизационным свойствам стекла различаются мало; нижний предел кристаллизации находится в интервале 700–750 °С. Объемная частичная мелкокристаллическая кристаллизация наступает у всех стекол в интервале 800–850 °С. При 850–880 °С наблюдается образование мелкокристаллической структуры.

Кристаллизационная способность стекол зависит от содержания в их составе СаО. С увеличением содержания СаО от 20 до 26, 25 % по массе граница образования кристаллической пленки на поверхности образцов снижается с 750 до 700 °С у стекол с содержанием 50 % по массе шлака. Эта закономерность прослеживается у всех составов. Глушение фторсодержащих стекол может вызываться кристаллами фторидов щелочных и щелочноземельных металлов. Это объясняется взаимным замещением ионов фтора и кислорода в кремнекислородном каркасе стекла вследствие равенства их ионных радиусов:

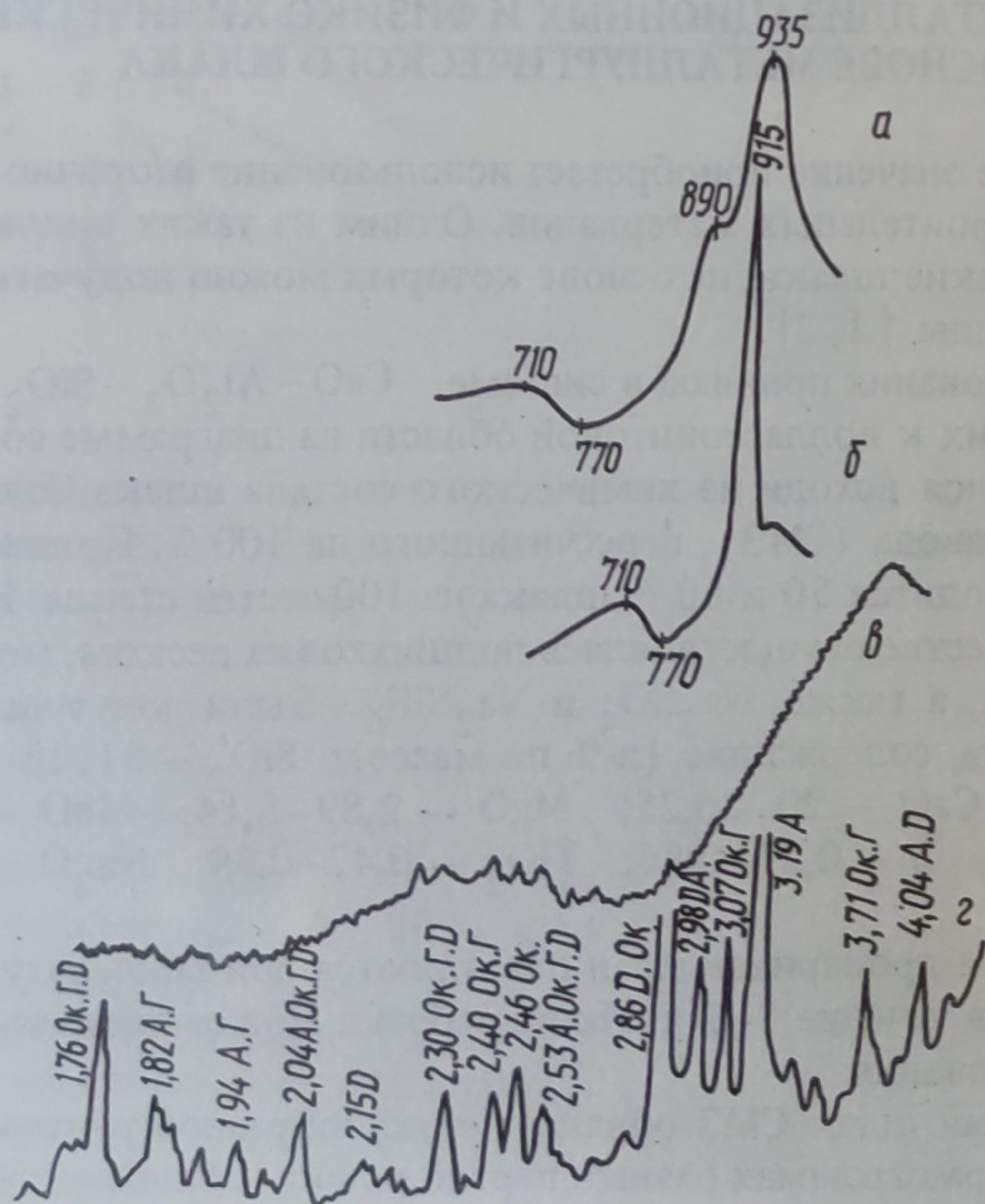


Рис. 1. Кривые ДТА и дифрактограммы шлака и продуктов его кристаллизации:

а, б – кривые ДТА разных образцов шлака СМЗ; в – дифрактограмма гранулированного шлака СМЗ; г – дифрактограмма продуктов термообработки шлака СМЗ при 1000 °С; ОК – окерманит; Г – геленит; А – анортит; Д – диопсид.

0,132 нм — для кислорода и 0,133 нм — для фтора. При этом с повышением температуры процесс идет преимущественно в сторону внедрения ионов фтора в каркас, а с понижением — в обратную сторону. По-видимому, увеличение содержания CaO способствует более активной кристаллизации из-за образования микрокристаллов  $\text{CaF}_2$ , которые могут служить катализатором кристаллизации [4].

Способствует кристаллизации опытных стекол и присутствие в их составе серы, что вызывает образование сульфидов железа и марганца. Оксиды железа и марганца, вероятно, образуют феррошпинелиды, которые также способствуют ускорению процесса минералообразования [2].

В интервале 880–950 °С у большинства образцов наблюдается сплошная мелкокристаллическая кристаллизация. Их оплавление происходит в интервале 1040–1060 °С. Более однородную мелкокристаллическую структуру имеют стекла, содержащие 50 % шлака по массе.

Физико-химические свойства стекол с 50–60 % шлака преимущественно характеризуются оксидами  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , CaO, содержание которых в сумме составляет от 86 до 89 %. Остальные оксиды можно рассматривать как добавки, также оказывающие определенное влияние на структуру и некоторые свойства стекол. Содержание этих оксидов для каждой серии стекол практически постоянно.

Плотность стекол зависит главным образом от их состава. Низкой плотностью характеризуются стекла, состоящие из  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MgO, CaO,  $\text{Na}_2\text{O}$  и фторидов легких металлов [5,6]. Определенное влияние на плотность оказывает тепловое прошлое стекла [5]. Для установления общей закономерности зависимости изменения плотности исследуемых стекол от состава проведен ее расчет по методу Аппена [6]. Плотность стекол в сериях с одинаковым содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  закономерно возрастает при замещении  $\text{SiO}_2$  на CaO, что согласуется с расчетными данными (рис. 2). Более низкие значения плотности опытных стекол, полученных экспериментально (см. рис. 2), связаны, по-видимому, с влиянием фтора. Последний способствует разрыхлению структуры стекла [4] и, соответственно, снижает значение плотности.

Значение температурного коэффициента линейного расширения стекол обусловлено размером модифицирующих катионов и их количеством в молекуле оксида, т.е. теми характеристиками, которые вызывают изменение в структурной сетке силикатного стекла [6, 7, 8].

Правильно ориентированные группы полиэдров из катионов металлов и неметаллов  $[\text{RO}_n]$  называют кристаллитами [7]. Прочность химических связей в кристаллитах во многом определяет ТКЛР стекла. Оксиды щелочных металлов образуют с кремнеземом диссоциированные силикаты. Кристаллиты имеют возможность расширяться, так как связи между ними слабы. Поэтому  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  являются компонентами, сильно увеличивающими ТКЛР стекла.  $\text{CaO}$ , MgO, MnO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  образуют устойчивые силикаты. В этой связи в зависимости от силы связей, возникающих в кристаллитах, указанные компоненты либо незначительно повышают, либо снижают ТКЛР стекла [7]. Замена  $\text{SiO}_2$  на CaO в исследуемых стеклах вызывает возрастание значений ТКЛР (см. рис. 2), что согласуется с расчетными данными [6–8].

Микротвердость бинарных стекол имеет наименьшее значение при наличии в их составе щелочных металлов, наибольшее — при содержании катионов

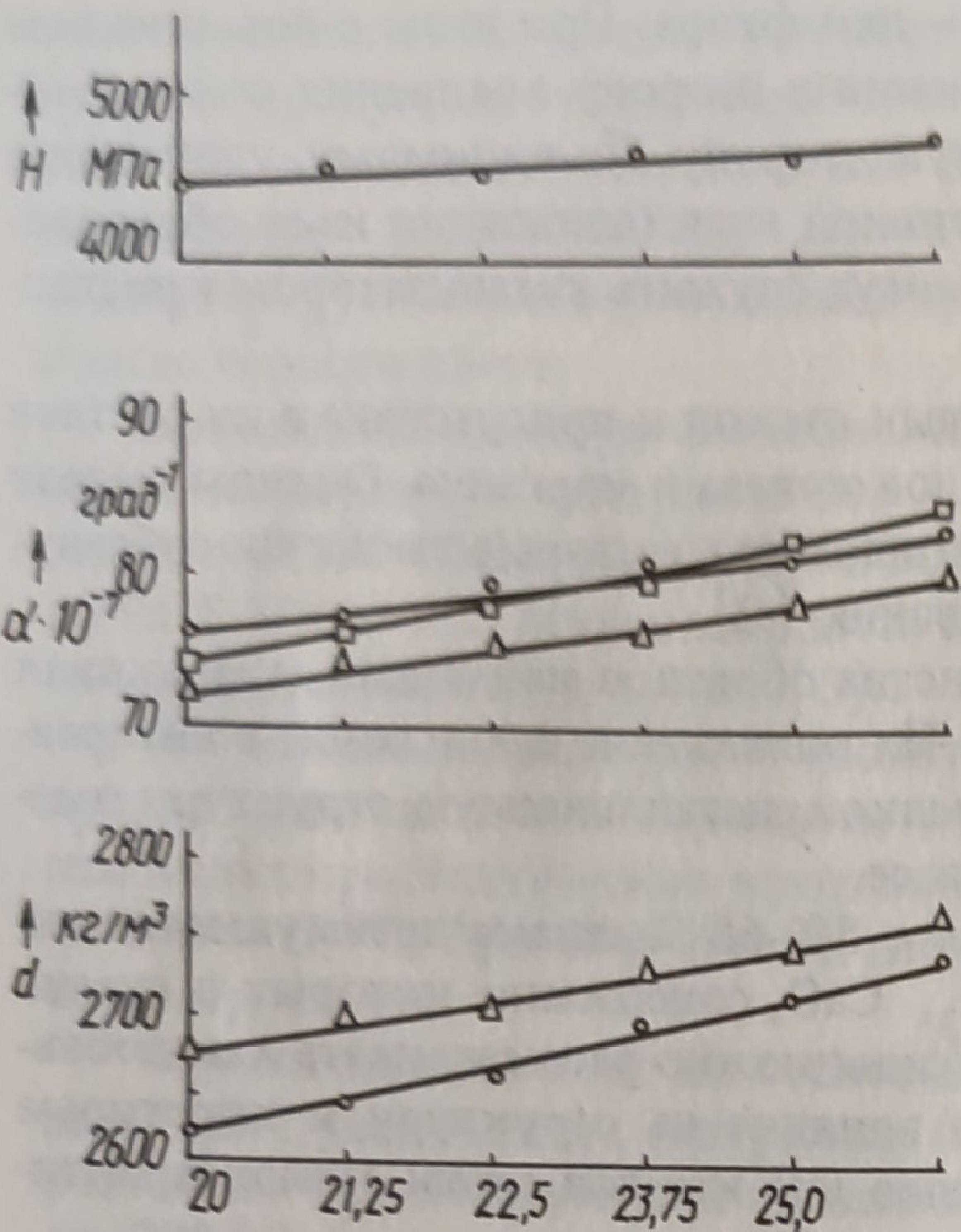


Рис. 2. Изменение плотности ( $d$ ), ТКЛР ( $\alpha$ ), микротвердости ( $H$ ) в зависимости от состава стекла:

○ — экспериментальные данные,  $\Delta$  — данные расчета по [4],  $\square$  — данные расчета по [5]

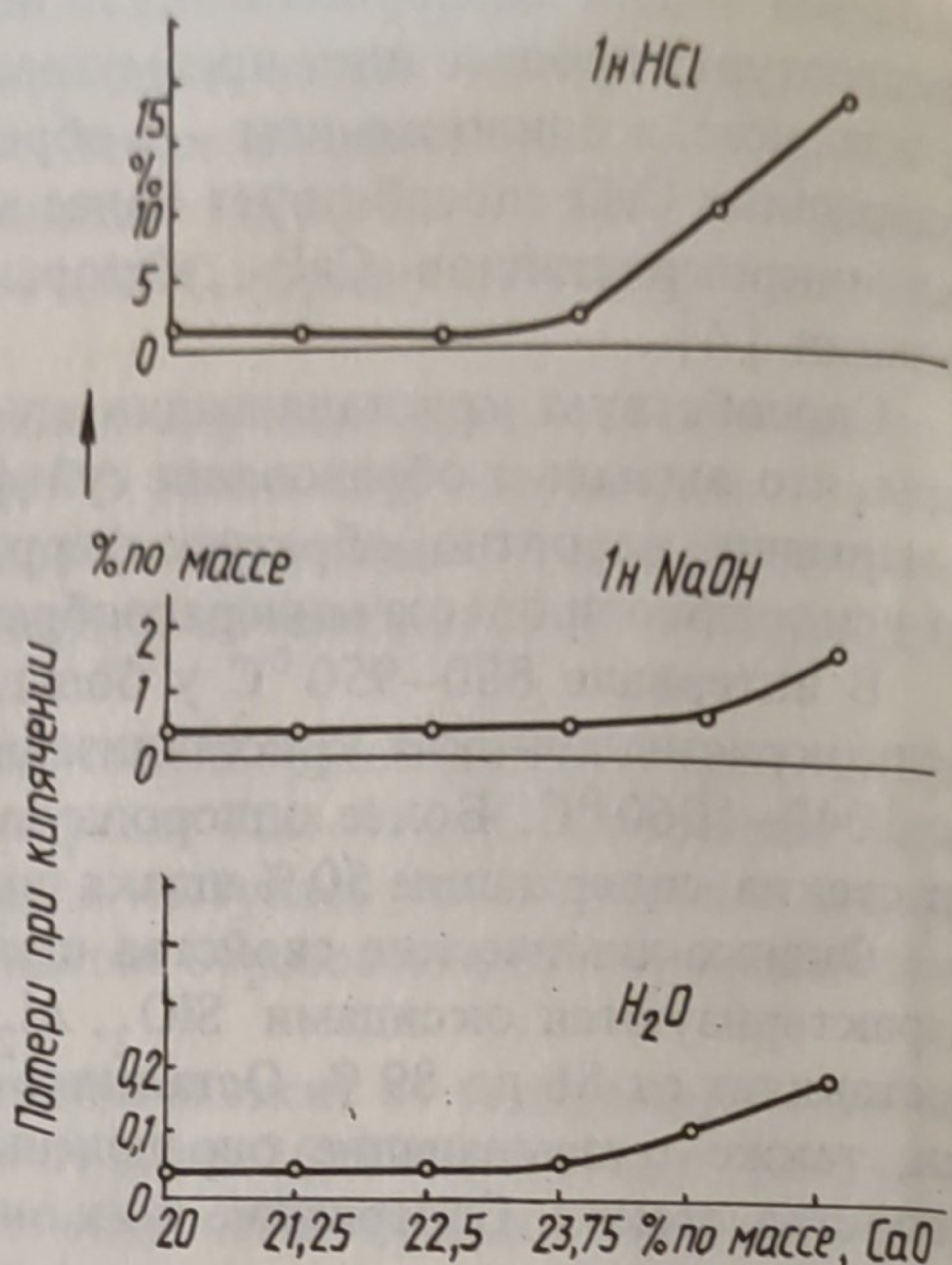


Рис. 3. Зависимость химической устойчивости стекол от их состава.

трехвалентных металлов. Общие закономерности сохраняются и в многокомпонентных системах. Твердость стекла повышается катионами в следующем порядке:  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ . Замена  $\text{SiO}_2$  оксидами  $\text{MeO}$  в щелочных стеклах способствует повышению твердости [1]. Изменение микротвердости исследованных стекол (см. рис. 2) свидетельствует о ее закономерном повышении при замещении части  $\text{SiO}_2$   $\text{CaO}$ , что согласуется с данными [1].

Взаимодействие стекол с агрессивными растворами и водой является сложным процессом. Структурная интерпретация химической устойчивости многокомпонентных силикатных стекол недостаточно разработана [9, 10]. Скорость выщелачивания силикатных стекол зависит от структуры и степени полимеризации катионкислородной сетки, от числа контактов между соседними кислородными полиэдрами катионов, осуществляемых с помощью общих кислородов, наличия ликвации и других факторов. Заметное влияние на химическую устойчивость стекол оказывает введение фтора. Обычно добавка фтора вызывает ухудшение химической активности к разным реагентам [6]. Как видно из рис. 3, химическая устойчивость опытных стекол зависит от содержания  $\text{CaO}$ . Начиная со стекол с содержанием  $\text{CaO}$ , равным 23,75%, возрастают потери массы в воде, щелочи и особенно кислоте. Это связано с тем, что с увеличением содержания  $\text{CaO}$  фигуративные точки составов в системе  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  смещаются в область тройной эвтектики с температурой 1265 °С, что способствует ликвации стекол [11]. Одна из ликвирующих фаз обогащена, по-видимому,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{F}$ , которые при тепловой обработке стекол способны выделяться в виде микрокапель. Поэтому с увеличением содержания  $\text{CaO}$

структура стекла становится более рыхлой, ускоряются процессы выщелачивания.

В результате проведенных исследований синтезировано шлаковое стекло состава 4-50, которое имеет высокие значения химической стойкости: к воде — 99,96 %, к 1 н раствору HCl — 99,74 % и к 1 н раствору NaOH — 99,66 %. Это стекло можно рекомендовать для производства марблита черного цвета.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бондарев К.Т. Стекло в строительстве. — Киев, 1969. — 346 с.
2. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. — М., 1979. — 360 с.
3. Павлушкин Н.М., Сентюрин Г.Г., Ходаковская Р.Я. Практикум по технологии стекла и ситаллов. — М., 1973. — 512 с.
4. Рабинович Э.М. О поведении фтора в силикатных стеклах. — Известия АН СССР. Серия Неорганические материалы, 1967, т. 3, № 5, с. 855–859.
5. Стекло: Справочник/Под ред. Н.М.Павлушкина. — М., 1973. — 487 с.
6. Аппен А.А. Химия стекла. — Л., 1970. — 352 с.
7. Щавелев О.С., Бабкина В.А. Влияние различных окислов на коэффициент термического расширения и температурный коэффициент показателя преломления силикатного стекла. — Известия АН СССР. Серия Неорганические материалы, 1969, т. 5, № 12, с. 2187–2190.
8. Новопашик А.А., Серегин Н.Н. Расчет коэффициента термического расширения силикатных стекол по их структурно-энергетическим показателям. — Физика и химия стекла, 1979, т. 5, № 4, с. 431–437.
9. Безбородов М.А. Химическая устойчивость силикатных стекол. — Минск, 1972. — 304 с.
10. Жданов С.П. Зависимость химической устойчивости щелочносиликатных стекол от особенностей их катионкислородной структуры. — Физика и химия стекла, 1978, т. 4, № 5, с. 515–521.
11. Мельниченко Л.Г., Минаков В.А. Изучение ситаллообразования на стеклах системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . — Известия АН СССР. Серия Неорганические материалы, 1967, т. 3, № 6, с. 1073–1078.