

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ СССР

30X

ЧЕЛЯБИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
ИМЕНИ ЛЕНИНСКОГО КОМСОМОЛА

На правах рукописи

Яшукова Тамара Ивановна

ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА ШЛАКОСИТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ  
ДОМЕННЫХ ШЛАКОВ ЧМЗ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ  $MgO$

Специальность 05.23.05

"Строительные материалы и изделия"

А в т о р е ф е р а т  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Челябинск, 1975

Работа выполнена на кафедре строительных материалов Челябинского политехнического института имени Ленинского комсомола

Научные руководители - кандидаты технических наук, доценты  
Шумилин Ф.Г., Бухмастов В.И.

Официальные оппоненты: доктор технических наук Хан Б.Х.,  
кандидат технических наук  
Чернявский И.Я.

Будущее предприятие - Белорусский политехнический институт,  
проблемная лаборатория ситаллов.

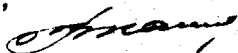
Защита диссертации состоится 14 мая 1975 г. в 15 часов на заседании Совета по присуждению ученых степеней инженерно-строительного факультета Челябинского политехнического института имени Ленинского комсомола. (ауд. 428)

Автореферат разослан " " апреля 1975 г.

Просим Вас принять участие в заседании Совета или прислать свой отзыв в двух экземплярах, заверенных гербовой печатью, по адресу: 454044, г. Челябинск - 44, проспект им. В.И.Ленина, 76, Челябинский политехнический институт, ученому секретарю Совета (тел. 39-39-64).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Ученый секретарь Совета -  
кандидат технических наук,  
доцент



В.В.Капранов



## КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Ежегодное увеличение капитального строительства требует расширения сырьевой базы и увеличения производства высококачественных и экономически эффективных строительных материалов. Комплексное решение этих вопросов в промышленных районах Урала возможно при переработки доменных металлургических шлаков в шлакоситаллы.

Шлаки ЧМЗ существенно отличаются по химическому составу от шлаков Юга и Центра, на основе которых синтезированы промышленные шлакоситаллы, более кислым характером и следовательно являются более перспективным сырьем для производства стекол и шлакоситаллов. С изменением рудной базы завода состав шлака изменяется в сторону увеличения окиси магния. Разработке общих положений синтеза шлакоситаллов, с учетом планируемого заводом изменения химического состава и получение шлакоситаллов с высокими показателями физико-механических свойств позволит повысить рентабельность шлакопереработки и дать народному хозяйству высококачественный строительный материал.

Цель работы. Разработать составы стекол на основе шлаков Челябинского металлургического завода, пригодных по своим технологическим и физико-механическим свойствам для получения шлакоситаллов, с учетом данных диаграммы состояния системы  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  и путем введения катализаторов; исследовать зависимость количества катализатора, физико-механических и кристаллизационных свойств шлаковых стекол от условий синтеза, химического состава и положения состава стекла на диаграмме состояния относительно эвтектических линий; установить вид катализатора наиболее эффективного для шлаковых стекол мелитового состава и его влияние на изменение фазового состава в процессе кристаллизации; оценить возможность использования различных методов назначения режимов термической обработки шлаковых стекол.

Методы исследования. Для характеристики физико-механических свойств стекол и шлакоситаллов определялись плотность; микротвердость; прочность на изгиб; модуль упругости, модуль сдвига и коэффициент Пуассона (ультразвуковым методом). Испытания проводились по общепринятым методикам. Результаты испытаний обрабатывались статистически для получения средних значений и его среднеквадратичного отклонения, доверительного интервала и минимального количества испытаний, средний результат которых может удовлетворять по достоверности и точности. Определение кристаллизационных свойств

стекло осуществлялось градиентным методом в интервале 500-1100°C и методом массовой кристаллизации. Структурные превращения в стеклах изучались по температурным зависимостям модуля упругости, электродвижущей силы, вязкости в области низких температур и с помощью качественного и количественного рентгенофазового анализа, термографии и электронной микроскопии.

Новые научные данные, полученные в работе: исследована склонность к стеклообразованию и кристаллизации расплавов и стекол на основе шлаков ЧМЗ в зависимости от условий синтеза, химического состава стекла и положения его на диаграмме состояния относительно эвтектических линий системы  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ; установлены наиболее эффективные катализаторы кристаллизации для стекол меллитового состава; выявлена концентрационная зависимость катализатора от химического состава стекла и положения его на диаграмме состояния относительно эвтектических линий; показана возможность выбора состава шлакоситалла по диаграмме состояния системы  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2 - 10\% \text{Al}_2\text{O}_3$  (15%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) при сохранении сульфидов в составе стекла не менее 0,45% в пересчете на  $\text{S}^{2-}$ . Установлены наиболее чувствительные методы выбора параметров режима термической обработки стекол с целью получения шлакоситаллов.

Практическая ценность. На основе шлаков с повышенным содержанием окиси магния разработаны составы и режимы термической обработки шлакоситаллов меллитового состава с катализаторами кристаллизации и путем корректировки состава шлака по диаграмме состояния системы  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . Назначение составов шлакоситаллов по диаграмме состояния позволяет сократить объем работ по подбору состава шлакоситалла при изменении химического состава шлака. Расчет экономической эффективности производства и применения шлакоситалловых плит показал, что замена керамических плит для полов плитам из шлакоситалла на основе катализированных шлаковых стекол и стекол, полученных путем корректировки состава по основным компонентам природными материалами даст экономию на 1 м<sup>2</sup> от 0,86 до 1,15 руб.

## 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Работами И.И.Китайгородского, К.Т.Бондарева, Н.М.Павлушкина, В.А.Минакова, Д.И.Колесова, С.В.Петрова, Б.Д.Саргисова, Д.Д.Кручинкина и др. показано, что на основе металлургических шлаков могут

быть получены шлакоситаллы с ценными эксплуатационными свойствами. Свойства шлакоситаллов определяются микроструктурой и характером образующейся кристаллической фазы, выделение которой происходит по пути наименьшего термодинамического потенциала и связано с механизмом действия катализатора, простотой структуры кристаллической фазы, кристаллохимическим подобием зародившей кристаллизации и первичной кристаллической фазы, степенно-структурной подготовки стекла и другими факторами. Состав шлакоситалла, в основном, определяется химическим составом используемого шлака, который корректируется с целью улучшения технологических и технических свойств. Отмечается перспективность использования для получения ситаллов стекол эвтектических составов, данные по исследованию шлаковых стекол в этом направлении в литературе отсутствуют. Разработаны составы, условия синтеза и определены катализаторы для шлакоситаллов, волластонитового, геленитового, анортитового и пироксенового составов на основе шлаков существенно отличающихся по химическому составу от шлаков ЧМЗ, в котором преобладающим минералом является меллит. Простота структуры минерала и возможность широких изоморфных замещений в меллите, способствующая сохранению мономинерального фазового состава при корректировке шлака и его высокие физико-механические свойства указывают на перспективность использования стекол меллитового состава для получения стеклокристаллических материалов. Исследование шлаков ЧМЗ проведено, в основном, в направлении разработки и усовершенствования технологии получения шлаковой пемзы, литых и других видов изделий. Возможность получения шлакоситаллов исследовалась только путем корректировки высокомагнезильного шлака по  $SiO_2$  и  $MgO$  при синтезе стекол в восстановительной атмосфере. Данные о влиянии катализаторов кристаллизации на свойства шлаковых стекол меллитового состава в литературе практически отсутствуют. На основании анализа литературных источников сделано заключение о недостаточной изученности синтеза шлакоситаллов на основе шлаков Челябинского металлургического завода с повышенным содержанием  $MgO$  и о возможности и перспективности использования их для производства шлакоситаллов.

## 2. ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗИРОВАННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ШЛАКОВЫХ СТЕКОЛ

Исследование проводилось на доменных шлаках рядовых (шлаки

1 и 2) и опытных плавков (шлаки 3 и 4) Челябинского металлургического завода. Химический состав шлаков приведен в таблице I. Увеличение концентрации  $MgO$  в шлаке способствует перемещению его состава на диаграмме  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  из поля меллиита к эвтектической линии меллиит-шпинель-форстерит. Варка стекол проводилась в восстановительной и окислительной атмосферах при температуре 1450-1500°C. В качестве катализаторов при варке стекол в окислительной атмосфере применялись  $TiO_2$ ,  $Na_2SiF_6$ ,  $CaF_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $FeS$ ,  $CoO$ ,  $Co_2O_3$  в количестве 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 и 10%,  $C_2O_3$  в количестве 0,1 - 0,5% и при варке в восстановительной атмосфере -  $TiO_2$  и  $FeS$  в количестве 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0%.

Для оценки влияния вида и количества катализатора на свойства шлаковых стекол определялись показатели упругих свойств, микротвердости, плотности и кристаллизационные свойства. В большей степени, чем на другие физико-механические свойства, катализирующая добавка оказала влияние на изменение плотности. Все катализируемые стекла имели плотность выше плотности шлакового стекла. Исключение составили стекла с добавками  $P_2O_5$  и  $Na_2SiF_6$ , понижающими плотность шлаковых стекол.

Увеличение содержания добавок способствовало усилению полученных эффектов. Различный характер зависимости физико-механических свойств связывается с неравноценной ролью в структуре стекла различных видов катионов и анионов, вводимых с катализаторами. Окисел  $P_2O_5$ , являясь хорошим стеклообразователем может встраиваться в структурную сетку стекла и, имея меньшую плотность в стеклообразном состоянии по сравнению со шлаковым стеклом, способствует снижению его плотности. Одной из причин снижения плотности при введении иона фтора может служить близость величин ионных радиусов фтора и кислорода и возможность их замещения за счет чего происходит замена сильных связей  $\equiv Si-O-Si \equiv$  парными  $\equiv Si-F$  и разрыхление кремнекислородного скелета стекла. В то же время введение иона фтора через  $CaF_2$  не вызвало понижения плотности, что указывает на роль катиона через который вводится фтор. Влияние катионов, вводимых с катализаторами, на повышение плотности может быть связано с величиной ионного радиуса, напряженностью ионного поля и другими факторами, однако, для исследуемых стекол оценить влияние катализатора с точки зрения влияния вводимых катионов не представляется возможным, т.к. катионы вводились с различными ионами ( $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $F^-$ ), которые могут оказать значительное влияние на структуру

Таблица I

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ИССЛЕДУЕМЫХ ДОМЕННЫХ ШЛАКОВ ЧЕЛЯБИНСКОГО  
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ЗАВОДА

Обоз- наче- ние шлака	Содержание в вес. %						Отношения				Содержание в пересчете на четыре компонента				
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	FeO	MnO	S <sup>2-</sup>	$\frac{CaO}{SiO_2}$	$\frac{CaO+MgO}{SiO_2+Al_2O_3}$	$\frac{Al_2O_3}{SiO_2}$	$\frac{CaO}{Al_2O_3}$	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO
I	40,01	15,30	36,50	5,30	0,43	1,60	0,50	0,912	0,755	0,382	41,2	15,75	37,59	5,46	
2	38,50	13,81	36,13	7,80	0,54	0,83	0,80	0,938	0,878	0,358	40,01	14,34	37,54	8,11	
3	37,69	12,27	35,15	11,55	0,32	0,86	1,02	0,933	0,935	0,325	38,99	12,69	36,48	11,84	
4	37,30	13,50	29,70	16,30	0,72	1,51	0,60	0,796	0,905	0,362	38,54	13,94	30,68	16,84	
							$\Sigma$								

Примечание: В исследуемых шлаках содержится:  $UO_2$  в пределах 0,39 - 0,70% и  $V_2O_5$  в пределах 0,02 - 0,05%.

стекла, а следовательно, и на его свойства. По данным наших исследований, по степени увеличения физико-механических свойств исследуемых шлаковых стекол вводные катализаторы располагаются в следующем порядке:  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ . При равных количествах вводимого катализатора показатели физико-механических свойств выше у стекол с большей концентрацией  $\text{MgO}$ . Так для стекол, сваренных в окислительной среде на основе шлака I при увеличении катализатора  $\text{TiO}_2$  от I до 10% плотность изменилась от 2,649 до 2,901 г/см<sup>3</sup>, модуль упругости от  $8,22 \cdot 10^5$  до  $8,54 \cdot 10^6$  кг/см<sup>2</sup>, модуль сдвига от  $3,19 \cdot 10^5$  до  $3,43 \cdot 10^5$  кг/см<sup>2</sup>, а для стекол на основе шлака 4 плотность изменилась от 2,930 до 2,978 г/см<sup>3</sup>, модуль упругости от  $10,24 \cdot 10^5$  до  $10,44 \cdot 10^5$  кг/см<sup>2</sup> и модуль сдвига от  $4,0 \cdot 10^5$  до  $4,25 \cdot 10^5$  кг/см<sup>2</sup>. Атмосфера варки не оказывает существенного влияния на физико-механические свойства шлаковых стекол. Стекла на основе шлака 4, сваренные в окислительной атмосфере без катализаторов имели плотность 2,910 г/см<sup>3</sup>, а в восстановительной 2,908 г/см<sup>3</sup>, модуль упругости, соответственно,  $10,25 \cdot 10^5$  кг/см<sup>2</sup> и  $10,24 \cdot 10^5$  кг/см<sup>2</sup>, модуль сдвига  $3,95 \cdot 10^5$  кг/см<sup>2</sup> и  $4,00 \cdot 10^5$  кг/см<sup>2</sup>.

Кристаллизационные свойства стекол зависели от вида и количества катализатора, концентрации  $\text{MgO}$  и атмосферы варки. Все шлаковые стекла, сваренные в окислительной атмосфере без катализаторов и с различными катализаторами имели ярко выраженную поверхностную кристаллизацию, кроме стекол на основе шлака 4 с катализаторами  $\text{FeS}$  и  $\text{TiO}_2$ , которые как и стекла, сваренные в восстановительной атмосфере кристаллизовались по объему. Более мелкая кристаллизация для некатализированных шлаковых стекол, сваренных в восстановительной атмосфере отмечалась у стекол на основе шлака 4, для катализированных - на основе шлака 2,3 при содержании катализаторов  $\text{TiO}_2$  и  $\text{FeS}$  в количестве 1,5 - 2,0% и на основе шлака I - при содержании  $\text{TiO}_2$  5%. Различное количество катализатора, необходимое для получения мелкокристаллической структуры при различных условиях варки объясняется дополнительным катализирующим действием сульфидов, сохранившихся в шлаковых стеклах в восстановительной атмосфере, а при постоянных условиях синтеза - степень структурной подготовки кремнекислородного каркаса стекла, что в свою очередь зависит от химического состава и, в основном, от положения последнего относительно эвтектических линий на диаграмме состояния системы. Эвтектические составы при термообработке склонны к образованию мелкокристаллической структуры. Получение такой



структуры связано с необходимостью преодоления большой поверхностной энергии ( $\sigma$ ), которая по данным В.Н. Филиповича, согласно уравнению  $\Delta \varphi \approx \frac{\sigma^3}{\rho^2}$  приводит к увеличению термодинамического потенциала системы ( $\Delta \varphi$ ). Величина термодинамического потенциала увеличивается с приближением состава стекла к эвтектическому, чем и объясняется снижение кристаллизационной способности таких стекол, отмеченное Н.Н. Ермоленко, Ю.И. Колесовым и др. и хорошо согласующиеся с правилом К.Г. Куманина, Е.Я. Мухина. Введение катализаторов, способствующих ликвидации системы снижает энергию межфазного раздела, способствует упрочнению системы и возрастанию теплоты, выделяющейся в процессе кристаллизации ( $q$ ), что, в свою очередь, приводит к снижению энергетического барьера и мелкодисперсной кристаллизации по всему объему. Для получения мелкокристаллической структуры при кристаллизации стекла на основе шлака 4, расположенного вблизи эвтектической линии оказалось достаточным количества сульфидов, сохранившихся при варке в восстановительной атмосфере (0,45%  $S^{2-}$ ). При кристаллизации же мономинеральных составов структура стекла подготовлена для роста единичных кристаллов, поэтому требуется большее количество катализатора для увеличения поверхности раздела фаз, что будет способствовать мелкой кристаллизации стекла по всему объему.

По данным термографических исследований найдена зависимость интервала температур эндо- и экзотермического эффектов и интервала кристаллизации (разность конечной и начальной температур экзотермического эффекта) с характером кристаллизации стекла и степенью его деформации. На термограммах стекол, склонных к поверхностной кристаллизации отмечается один экзотермический эффект с интервалом 50-75°, для стекол, кристаллизующихся по объему интервал роста кристаллов увеличивается до 200°. С увеличением интервала между эндо- экзотермическими эффектами увеличивается степень деформации, что связано в основном с понижением температуры размягчения стекла. Значительные деформации наблюдались для шлаковых стекол с высоким содержанием  $P_2O_5$ ,  $Na_2SiF_6$ . По данным рентгенофазового анализа в исследуемой области системы катализаторы не изменяют состава основной кристаллической фазы, которой служит меллит (рис. I).

Таким образом установлены катализаторы, эффективные для стекол меллитового состава, которыми служат  $TiO_2$  и сульфиды и концентрационная зависимость катализаторов от химического состава, положения состава стекла на диаграмме состояния и условий синтеза

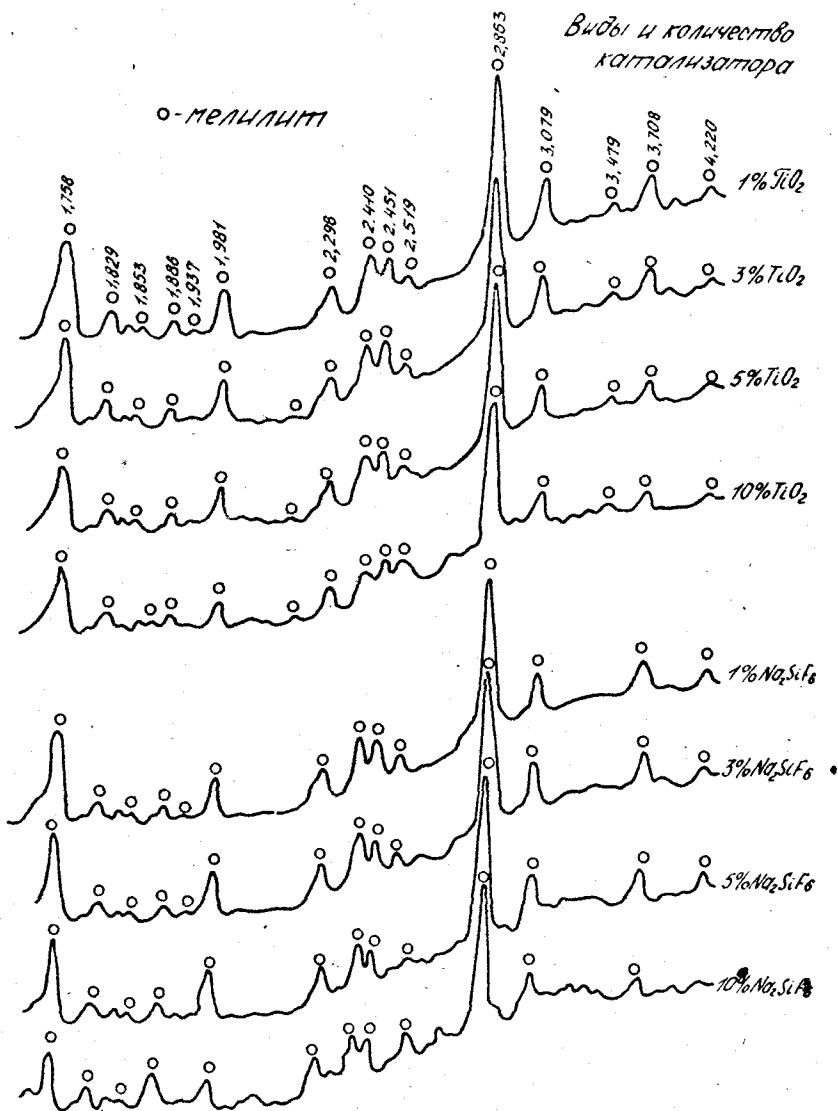


Рис. 1. Рентгенограммы продуктов кристаллизации катализированных шлаковых стекол

для получения мелкокристаллической структуры.

### 3. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ШЛАКОВЫХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СТЕКЛА И ПОЛОЖЕНИЯ ЕГО НА ДИАГРАММЕ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ

Исследование катализированной кристаллизации шлаковых стекол показало, что перемещение состава стекла к эвтектической линии способствует получению мелкокристаллической структуры и снижению количества катализатора, необходимого для получения такой структуры при кристаллизации стекла. Учитывая, что при варке стекол в восстановительной атмосфере в составе шлаковых стекол сохраняются сульфиды, исследовалась возможность получения стеклокристаллических материалов на основе эвтектических составов, полученных путем корректировки шлака ЧМЗ по основным компонентам без дополнительных катализаторов кристаллизации. Выбор составов-стекол проводился по диаграмме состояния системы  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  в сечениях 10 и 15%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , близких по содержанию  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в шлаках. Составы выбраны таким образом, что позволяют при постоянной основности и постоянной концентрации  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{MgO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  проследить изменение свойств не только за счет замены двух других окислов, а также при перемещении состава из поля меллита к эвтектическим линиям кристаллизации трех минералов, которые в сечении 10% и 15%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  условно приняты нами за эвтектические точки. Расчет шихты проводился на шлаке ЧМЗ 2, один из окислов полностью вводился со шлаком, другие добавлялись в виде чистых окислов. Всего исследовано 48 составов (рис. 2).

Плотность исследуемых стекол изменяется в пределах 2,809 - 2,936 г/см<sup>3</sup> и существенно зависит от химического состава. Показано, что наибольшее влияние на плотность оказывает концентрация  $\text{SiO}_2$ . Последовательная замена  $\text{CaO}$  на  $\text{MgO}$  при постоянной концентрации  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не приводит к заметному изменению плотности стекла. Анализ графической зависимости "состав-плотность" показывает, что изменение плотности не является монотонной функцией изменения химического состава. При приближении составов стекол к эвтектическим линиям за счет замены  $\text{CaO}$  на  $\text{SiO}_2$  плотность понижается, а при обратной замене скорость нарастания ее резко падает. Подобное изменение характера кривых "состав-свойство" наблюдалось и при определении упругих свойств. Вязкость в области температур разми-

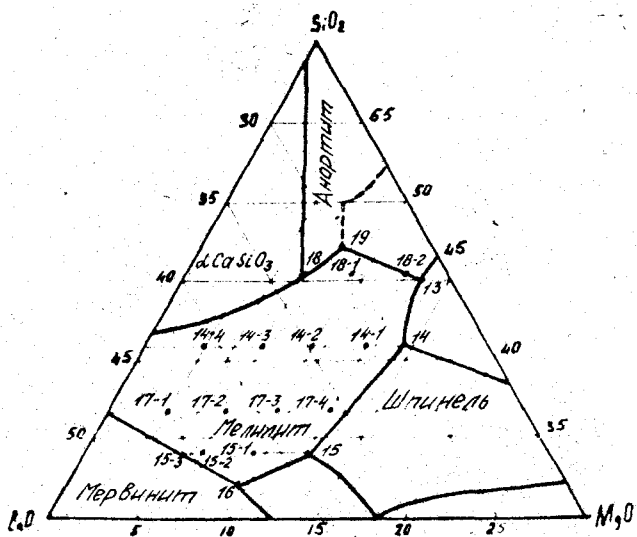
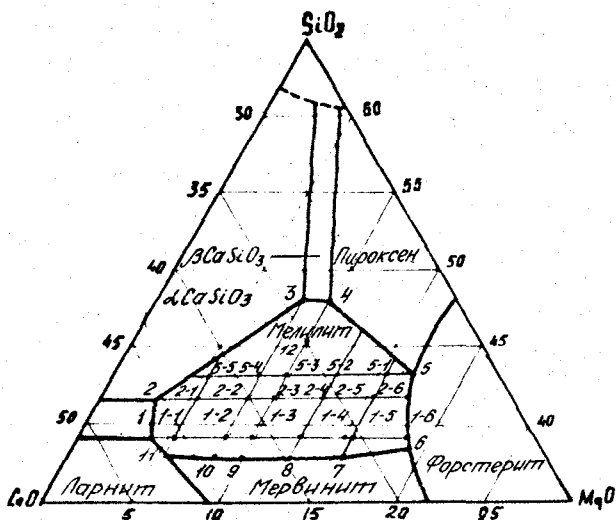


Рис. 2. Диаграмма состояния системы CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Точками обозначены составы изучаемых стекол.

чения, обладая высокой чувствительностью к структурным изменениям, используется многими исследователями для установления зависимости между активационными характеристиками вязкого течения, термодинамическими параметрами и структурой стекла. Зависимость энергии активации и вязкости от химического состава (Р.Л.Миллер, С.В.Немилов, Н.М.Павлушкин, К.Т.Бондарев и др.) связывается с образованием различных типов кремнекислородных радикалов, характеризующих коэффициентом структуры анионов (КСА). Нами определялась вязкость и свободная энергия активации в области температур размягчения для составов двух серий при постоянной концентрации  $SiO_2$  и  $MgO$ . Сопоставление вязкости и свободной энергии активации вязкого течения (с.э.а.) в области температур размягчения (до начала кристаллизации) для стекол с различным химическим составом показало, что замена  $CaO$  на  $MgO$  при постоянной концентрации  $Al_2O_3$  и  $MgO$  почти не изменила значений этих величин. В то время как замена  $CaO$  на  $SiO_2$  при постоянной концентрации  $Al_2O_3$  и  $MgO$  вызвала заметное изменение вязкости и с.э.а., что указывает на различную роль окислов в формировании структуры стекла.

При замене  $MgO$  и  $CaO$  КСА изменяется незначительно от 2,93 до 3,04, что и служит причиной малых изменений вязкости и с.э.а. С увеличением  $SiO_2$  для стекол второй серии КСА изменяется в пределах 2,77 - 3,33, следовательно в стеклах возможно образование различных типов кремнекислородных радикалов от цепочечных  $[SiO_3]^{2-}$  до пироксилатов  $[Si_2O_7]^{6-}$ . Наибольшей прочностью в стекле обладает связи  $\equiv Si - O - Si \equiv$ , поэтому увеличение  $SiO_2$  и соответственно уменьшение КСА должно способствовать упрочнению каркаса стекла и повышению вязкости и с.э.а., что и наблюдалась для стекол второй серии расположенных в поле меллита. Приближение составов стекол к эвтектике ларнит-мервинит-меллит привело к анамальному характеру изменения вязкости и с.э.а., что указывает на зависимость этих величин не только от количества стеклообразующего окисла, но и от положения состава стекла на диаграмме и связано с тугоплавкостью минералов кристаллизующихся в эвтектике. Минимальные значения логарифма вязкости для всех исследуемых стекол не выходят за пределы допустимых деформаций по этим показателям. Степень деформации увеличивается по мере увеличения в составе стекла концентрации  $SiO_2$ .

Данные исследования кристаллизационной способности указывают на различный характер кристаллизации исследуемых стекол. Учитывая примерно равное содержание сульфидов (0,45 - 0,59%  $S^{2-}$ ), можно

пологать, что характер кристаллизации определяется соотношением в стекле основных окислов и положением состава стекла на диаграмме системы  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Стекла, составы которых расположены в поле мелилита имели поверхностную кристаллизацию, стекла, составы которых соответствовали эвтектическим точкам в сечениях диаграммы и некоторые составы, расположенные вблизи эвтектических линий имели по всему объему равномерную мелкокристаллическую структуру.

Мелкокристаллическая структура является необходимым, но не достаточным условием для получения высокопрочного материала. Учитывая возможность возникновения внутренних напряжений при кристаллизации различных фаз, стремятся получить мономинеральную структуру ситалла. С этой точки зрения использование эвтектических составов может казаться противоречивым. Однако, следует учитывать, что последовательность выделения кристаллических фаз идет по пути наименьшего термодинамического потенциала и первичные фазы в условиях неравновесной кристаллизации могут быть основными. Исследование состава кристаллических фаз, образующихся при температурах экзоэффектов на термограммах эвтектических стекол показало, что преобладающей кристаллической фазой является мелилит, выделяющийся при всех температурах. Другие фазы находились по отношению к нему в подчиненном состоянии. Таким образом, практически обеспечивается мономинеральность состава, это объясняется возможностью широких замещений в структуре мелилита и простотой кристаллической решетки минерала, что обеспечивает выделение этого минерала в качестве первичной кристаллической фазы в неравновесных условиях.

Поверхностная кристаллизация модельных стекол эвтектических составов, синтезированных по четырем основным компонентам, указывает на роль сульфидов, сохраняющихся в стеклах, как катализаторов кристаллизации. Исследовалось влияние вида и количества сульфидов, образующихся в шлаках в процессе доменной плавки и вида катиона сульфида на физические и кристаллизационные свойства модельных и шлаковых стекол, а также влияние сульфидов на характер выделяющейся кристаллической фазы. Показано, что наиболее эффективным катализатором является сульфид марганца, что объясняется дополнительным катализирующим действием катиона. Состав кристаллической фазы при введении различных видов сульфидов не изменяется.

Изменение характера термограмм при перемещении составов стекол через поле мелилита к эвтектическим точкам связано с характером

кристаллизации стекол. С приближением состава стекла к эвтектике интервал кристаллизации увеличивается, появляются дополнительные экзотермические эффекты. Зависимость степени деформации от температурного интервала между эндо- экзотермическими эффектами, наблюдаемая нами для катализированных стекол, характерна и для исследуемых стекол.

#### 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СВОЙСТВ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ШЛАКОВЫХ СТЕКОЛ И МЕТОДОВ НАЗНАЧЕНИЯ ОПТИМАЛЬНЫХ РЕЖИМОВ ТЕРМООБРАБОТКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ШЛАКОСИТАЛЛОВ

Наряду с широкоиспользуемыми методами назначения режима термической обработки по показателям физико-механических свойств, метода стабильного падения температур и термографического ( ДТА), была исследована возможность определения основных параметров режима термообработки по изменению электродвижущей силы ( ЭДС) и модулю упругости в процессе нагрева ( $E_t$ ).

Первоначально, для определения влияния структуры материала на характер изменения ЭДС при нагревании, были получены кривые температурной зависимости для материалов резко отличающихся по своим кристаллизационным свойствам: для некристаллизующегося стекла, стекла промышленного шлакоситалла и шлакоситалла, полученного на его основе. Аномальные изменения ЭДС были отмечены только на кривой шлакового стекла, склонного к кристаллизации. Кривые температурной зависимости других материалов носили монотонный характер. Сопоставление температурной зависимости ЭДС для шлакового стекла с данными ДТА указывают на совпадение температуры эндоэффекта с интервалом первого максимума ЭДС, следовательно, в стекле, склонном к кристаллизации, в этом температурном интервале возможно образование центров кристаллизации. Упорядочение структуры, возникающее при образовании центров, приводит к снижению активности ионов кислорода и за счет этого к уменьшению ЭДС. При повышении температуры образующиеся зародыши не в состоянии предотвратить термопластическую деформацию, вызванную размягчением стекла, о чем свидетельствует повышение ЭДС. Второй интервал снижения ЭДС совпадает с температурами экзоэффектов, следовательно может быть связан с кристаллизацией стекол. В подтверждение исследовалась температурная зависимость ЭДС для кристаллизующихся стекол на основе шлака 2 до и после термической обработки при температурах 700, 750, 800, 850 и 900°C. ( рис. 3 )

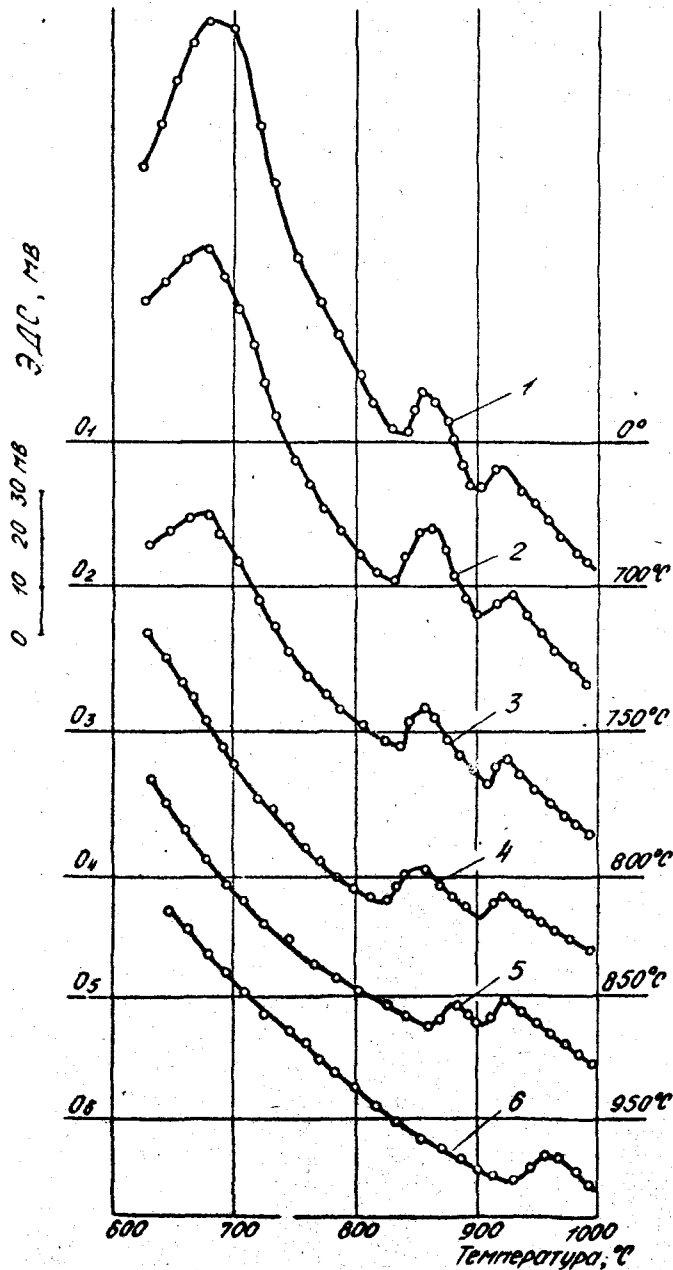


Рис. 3. Влияние термической обработки на ЭДС  
шлаковых стекол



Величина максимумов уменьшается и полностью исчезает у стекол, прошедших термическую обработку при этих температурах, что возможно только при образовании центров кристаллизации или кристаллизации стекол в период предварительной термообработки. Влияние химического состава стекла на температурную зависимость ЭДС исследовалось на шлаковых стеклах, полученных путем корректировки шлага по основным компонентам. Полученные закономерности хорошо согласуются с данными ДТА: температуры эндозффектов располагаются в интервале первого максимума ЭДС, а температуры экзоэффектов в интервалах высокотемпературных максимумов ЭДС, однако интервалы структурных изменений стекла по данным ЭДС отмечаются значительно точнее. Разность температур эндотермического эффекта ( $t_{\text{энг}}$ ) и первого максимума ЭДС ( $t_{\text{а.к}}$ ), связываемого нами с образованием центров кристаллизации, составляет  $50-85^{\circ}$  и зависит от химического состава стекла. Влияние сульфидов на изменение ЭДС исследовалось на модельных стеклах с добавками  $MnS$  и  $FeS$ . Сравнение данных ДТА и изменения ЭДС исследуемых стекол показало, что на разность  $t_{\text{а.к}} - t_{\text{энг}}$  вид и концентрация сульфидов оказывает большее влияние чем изменение химического состава стекла по основным компонентам. Для некатализированного модельного стекла эти температуры совпадают, а с увеличением концентрации сульфидов разность температур увеличивается и максимальное ее значение  $100^{\circ}$  получено при введении сульфида марганца в количестве 1% (в пересчете на  $S^{2-}$ ). Следовательно, определение температуры образования центров кристаллизации по температуре эндотермического эффекта может быть только ориентировочным, этим, очевидно, и можно объяснить тот факт, что рекомендации по выбору температуры образования центров кристаллов по кривым ДТА в литературных источниках противоречивы.

Модуль упругости в процессе нагрева определялся для шлаковых стекол, полученных корректировкой состава шлага по основным компонентам, склонных к объемной кристаллизации, а также для модельных стекол аналогичного состава. Кривые температурной зависимости модуля упругости для всех исследуемых стекол имели подобный характер: снижение модуля упругости при размягчении стекла и закристаллизованного материала и повышение, связанное с кристаллизацией стекол (рис. 4). Кроме общих закономерностей на кривых "модуль упругости - температура" в области низких температур для некоторых составов (2-6; 3; 4; 5) наблюдалось повышение модуля упругости. Температурный интервал и степень повышения зависят от химичес-

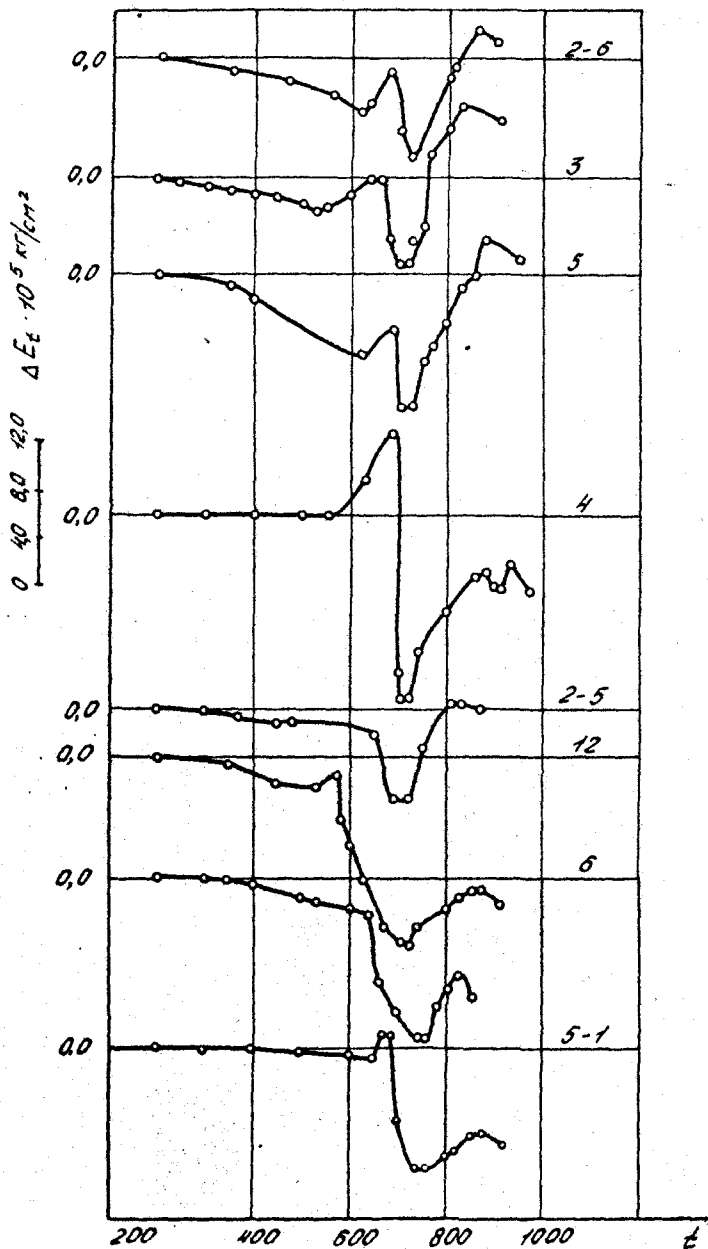


Рис. 4. Температурные зависимости модуля упругости шлаковых стекол

кого состава стекла и были больше у шлаковых стекол по сравнению с модельными аналогичного состава, что указывает на зависимость низкотемпературных максимумов и от наличия катализаторов кристаллизации, которыми в исследуемых шлаковых стеклах являются сульфиды.

Увеличение модуля упругости связывается нами с образованием центров кристаллизации. Образующиеся центры препятствуют пластической деформации образца, увеличивая его упругие свойства, но за счет малой величины и небольшого количества центров, при дальнейшем нагревании превалирующим оказывается термическая пластичность, которая вызывает резкое снижение модуля упругости. Для некоторых стекол, при отсутствии низкотемпературного максимума, в области температур размягчения наблюдается небольшая площадка, наличие которой объясняется образованием центров кристаллизации в этом температурном интервале ( В.З.Петрова, Е.С.Лысенко). Проведенное нами исследование шлаковых и модельных стекол различного химического состава показывает, что такой случай может рассматриваться как частный, связанный с наложением интервала образования центров кристаллизации с областью размягчения стекол.

Сравнение температурных зависимостей ЭДС и модуля упругости подтверждает это предположение. Подобный характер кривых наблюдался для стекол с повышенным содержанием  $MgO$ , которые в процессе кристаллизации не деформируются, что также может служить подтверждением наложения температурных интервалов образования центров кристаллизации и размягчения. Учитывая, что по кривым "модуль упругости - температура" не удастся установить интервал образования центров кристаллизации, проводилось исследование возможности подбора основных параметров режима термической обработки по степени увеличения модуля упругости в процессе нагрева.

Температуру первой ступени термообработки выбирали в области температур размягчения, а температуру второй ступени - по высокотемпературным максимумам модуля упругости. На первом этапе температура и время выдержки второй ступени термообработки были постоянными, а при различных температурах первой ступени проводилась выдержка до максимальной степени увеличения модуля упругости. После определения параметров первой ступени термической обработки изменялась температура второй ступени. Время выдержки при конечных температурах соответствовало также максимальной степени увеличения модуля упругости. Использование указанной методики для определения

режима термообработки сокращает время, необходимое для установления основных параметров, однако, применение ее возможно только для недеформирующихся или слабдеформирующихся стекол. Сравнение нескольких методов определения температур структурных превращений (температурной зависимости ЭДС, модуля упругости, вязкости и ДТА) позволяет оценить возможность каждой при назначении режима ситаллизации шлаковых стекол. Температуры структурных превращений, полученные различными методами, хорошо согласуются между собой, однако наиболее близкие абсолютные показатели получены по данным ЭДС и ДТА, т.е. по методикам несвязанным с деформацией образца, а наиболее полная информация — по данным ЭДС.

Изменения физико-химических, механических, термических и др. свойств стекол, происходящие при нагревании, используются многими исследователями для определения состава ситалла и определения режима термической обработки в процессе ситаллизации. Учитывая, что шлакоситаллы нашли применение как строительный материал, основными требованиями к которому являются высокие показатели физико-механических свойств, нами при исследовании за основные характеристики были выбраны плотность, прочность на изгиб, микротвердость, модуль упругости и модуль сдвига. По изменению физико-механических свойств в процессе кристаллизации шлакового стекла, сваренного в восстановительной атмосфере на основе шлака 4 установлена степень чувствительности показателей этих свойств и оптимальное количество катализаторов для стекол на основе шлаков 1, 2 и 3. Свойства, обладающие наибольшей чувствительностью к структурным изменениям шлаковых стекол (плотность, модуль упругости и модуль сдвига), выбраны как основные для уточнения параметров режима термической обработки.

##### 5. РАЗРАБОТКА И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ШЛАКОСИТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ШЛАКОВ ЧЕЛЯБИНСКОГО МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ЗАВОДА

Исследование кристаллизационной способности шлаковых стекол и изменения их физико-механических свойств в процессе кристаллизации позволило выбрать составы шлаковых стекол, пригодных для получения шлакоситаллов. При варке в окислительной атмосфере для шлакоситаллов могут применяться составы на основе шлака 4 с катализаторами  $FeS$  и  $TiO_2$  в количестве 5 и 10%. При варке в восстановительной атмосфере — составы на основе шлака 1 с катализатором  $TiO_2$  в количестве 5%, на основе шлаков 2 и 3 с катализаторами  $TiO_2$  в количестве 1,5% и  $FeS$  в количестве 2%. На основе некатализируемых шлаковых стекол, получен-

ных путем корректировки шлага по основным компонентам для получения шлакоситаллов рекомендуются составы 3; 4; 2-5; 2-6; 5; 5-1; 6; 12; 14; 14-1; 15; 15-1; 15-2; 16; 17-4; 19. Для всех составов определялась температурная зависимость изменения вязкости расплава. Характер изменения вязкости зависел от его основности и может быть связан с размерами кремнекислородных анионов, образующихся в расплавах, и напряженностью электростатического поля, создаваемого ионами. С повышением температуры расплава роль второго фактора снижается, однако наличие более крупных кремнекислородных анионов в кислых алюмосиликатных расплавах обеспечивает более высокую вязкость и при высоких температурах, это и определяет плавный характер температурной зависимости вязкости. Для таких расплавов КСА изменялся в пределах 2,77 - 2,93 и чем меньше значение КСА тем более пологий характер имела кривая температурной зависимости вязкости. В шлаковых стеклах с модулем основности 0,94 - 1,12 значения КСА изменяются от 3,0 до 3,3, следовательно в расплаве образуются более простые по своей структуре кремнекислородные комплексы. При низких температурах электростатические силы способствуют образованию из этих агрегатов мельчайших кристалликов, что и вызывает быстрое нарастание вязкости при температурах 1280-1300°. С повышением температуры такие расплавы легко разжижаются и имеют вязкость ниже, чем кислые расплавы, т.к. при ослаблении электростатических сил образуются простейшие кремнекислородные анионы. Температурные зависимости вязкости указывают на возможность формирования исследуемых шлаковых стекол с модулем основности до 0,8 при температурах 1275-1300°, а для более основных - при температурах 1325-1350° методом литья.

Для всех составов подобраны режимы кристаллизации, оптимальность которых подтверждается данными электронномикроскопических исследований и определены физико-механические свойства. Показатели некоторых физико-механических свойств для катализированных шлакоситаллов приведены в табл. 2. Шлакоситаллы, полученные путем корректировки состава шлага по основным компонентам имели плотность в пределах 2,88 г/см<sup>3</sup> - 3,06 г/см<sup>3</sup>, модуль сдвига - 3,87 · 10<sup>5</sup> - 5,00 · 10<sup>5</sup> кг/см<sup>2</sup>, модуль упругости 10,18 · 10<sup>5</sup> - 12,82 · 10<sup>5</sup> кг/см<sup>2</sup>.

Более высокие показатели свойств характерны для составов с повышенным содержанием окиси магния преимуществом которых является также и отсутствие деформации стекол в процессе кристаллизации.

При расчете экономической эффективности производства шлакоситалловых плит на основе шлаков ЧМЗ за основу были приняты проектные

Таблица 2

## ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТАЛИЗИРОВАННЫХ ШЛАКОСИТАЛОВ

№	№ ШЛАКО-СИТА-ЛОВ	Вид и количество катализатора	Свойства						H	E · 10 <sup>5</sup> кг/см <sup>2</sup>	H
			P кг/см <sup>3</sup>	C <sub>L</sub> м/сек	C <sub>S</sub> м/сек	M	M · 10 <sup>5</sup> кг/см <sup>2</sup>	E · 10 <sup>5</sup> кг/см <sup>2</sup>			
I	1	b	3,0800	6996	3922	0,270	4,84	12,29	953		
II	2	1,5	2,9551	7104	3825	0,289	4,46	11,49	784		
III	2	2,0	2,9201	6697	3883	0,295	4,01	10,38	793		
IV	3	1,5	2,9581	7066	3861	0,281	4,50	11,53	748		
V	3	2,0	2,9616	7169	3880	0,294	4,54	11,74	732		
VI	4	5,0	3,0166	7124	3956	0,276	4,82	12,30	786		
VII	4	10,0	3,0552	7243	3986	0,283	4,94	12,65	801		
VIII	4	5,0	3,0464	7251	3884	0,298	4,68	12,16	847		
IX	4	10,0	3,0937	7262	3909	0,295	4,81	12,59	868		

Составы VI-IX синтезированы в окислительной атмосфере. Температура размягчения составов I-IX более 1000°C. Истираемость состава I - 0,052 г/см<sup>2</sup>, прочность на сжатие - 6000 кг/см<sup>2</sup>.

предложения по строительству цеха изделий из шлакосталлов, входящего в комплекс шлакоперерабатывающих предприятий Челябинского металлургического завода, разработанные Государственным проектным институтом Гипрогражданпромстрой УССР по заданию Челябинского промеза.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Проведено систематическое исследование зависимости некоторых физико-механических свойств стекол на основе шлаков Челябинского металлургического завода с повышенным содержанием  $MgO$  в зависимости от условий синтеза, химического состава стекла, положения состава на диаграмме состояния системы  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  относительно эвтектических линий и условий синтеза. Концентрационные зависимости исследуемых свойств рассмотрены на основе кристаллохимических представлений и с учетом образующихся в шлаковых стеклах и расплавах кремне-кислородных анионов.

2. При синтезе стекол в окислительной атмосфере шлакосталлы могут быть получены только при введении катализаторов, из которых наиболее эффективными для стекол мелилитового состава являются двуокись титана и сульфиды тяжелых металлов. Показано, что независимо от условий синтеза, стекла, составы которых находятся вблизи эвтектических линий и поверхностей на диаграмме состояния системы  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ , после термической обработки образуют мелкокристаллическую структуру при меньшем количестве катализатора по сравнению со стеклами, составы которых находятся в поле мелилита, что указывает на количественную зависимость вводимого катализатора от структурной подготовки кремнекислородного каркаса стекла.

3. Установлено, что на основе шлаков ЧМЗ могут быть получены шлакосталлы без введения дополнительных катализаторов кристаллизации, что достигается корректировкой состава шлака по основным компонентам до эвтектических составов системы  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  и сохранением сульфидов в составе стекла при варке в восстановительной атмосфере в количестве не менее 0,45 - 0,50% в пересчете на  $S^{2-}$  и обеспечивается структурной подготовкой стекол эвтектических составов.

4. Исследовано влияние вида сульфида, сохраняющегося при варке шлаковых стекол в восстановительной атмосфере. Показано, что наибольшее катализующее действие сульфида марганца связано с дополнительным катализирующим действием катиона марганца и увеличением температурного интервала образования центров кристаллизации.

5. Исследовано влияние вида вводимого катализатора на природу выделяющейся кристаллической фазы. Показано, что исследуемые катализаторы не изменяют состава кристаллической фазы, образующейся в процессе кристаллизации стекол на основе шлаков ЧМЗ. Основной кристаллической фазой является меллит, выделяющийся для всех исследуемых составов при различных режимах термической обработки, что объясняется простотой структуры этого минерала и способностью образовывать в процессе кристаллизации твердые растворы переменного химического состава.

6. Показана возможность применения различных методов назначения оптимальных режимов кристаллизации шлаковых стекол. Впервые установлена возможность применения метода ЭДС для определения температурного интервала образования центров кристаллизации для шлаковых стекол. По температурной зависимости изменения ЭДС и модуля упругости в процессе нагрева показано, что температура образования центров кристаллизации шлаковых стекол различного химического состава не имеет постоянной зависимости по отношению к температуре размягчения и, следовательно, не может быть установлена только по данным ДТА.

7. Установлена зависимость между характером кривых ДТА, склонностью шлакового стекла к образованию мелкокристаллической структуры и степенью деформации при термообработке. Увеличение интервала эндо-экзотермического эффекта на кривых ДТА приводит к увеличению степени деформации шлаковых стекол, а увеличение температурного интервала экзотермического эффекта способствует образованию мелкокристаллической структуры в процессе их кристаллизации.

8. На основе шлаков Челябинского металлургического завода с использованием катализаторов и путем корректировки состава шлака по основным компонентам получены шлаковые стекла и шлакоситаллы с повышенными показателями физико-механических свойств. Степень деформации шлаковых стекол, рекомендуемых для производства шлакоситаллов не выходит за пределы допустимых значений и зависит от химического состава стекла. Увеличение в составе шлаковых стекол и шлакоситаллов концентрации окиси магния способствует повышению их физико-механических свойств и снижению степени деформации шлаковых стекол в процессе кристаллизации. Полученные шлаковые стекла и шлакоситаллы могут найти применение как облицовочный строительный материал.

9. Экономический эффект от производства и применения шлакоситалловых плит для пола взамен керамических составит на  $1 \text{ м}^2$  от 0,86 до 1,15 руб.



Результаты работы доложены на Всесоюзном совещании "Безборные, бесщелочные и малощелочные стеклообразные системы и новые стекла на их основе" ( Минск, 1965), У конференции молодых научных сотрудников стекольной промышленности ( ГИС, Москва, 1966), Всесоюзном симпозиуме "Исследование новых стеклообразных систем и стекол на их основе ( Минск, 1967), научно-технической конференции "Неорганические диэлектрики и пленки в микроэлектронике" (МИЭТ, Москва, 1974), УИ Всесоюзной научно-технической конференции "Строение и свойства стеклокристаллических материалов на основе горных пород и шлаков" ( Чимкент, 1974), на XV, XVI, XVII-XX, XXII, XXVI-XXVIII научно-технических конференциях Челябинского политехнического института им. Ленинского комсомола ( Челябинск, 1962-1975 гг.)

По материалам диссертации опубликованы следующие статьи:

1. "Стеклокристаллические материалы типа ситалл с заранее заданными свойствами". Тезисы докладов XV научно-технической конференции ЧПИ, Челябинск, 1962. (Соавторы: А.И.Августиник, В.З.Петрова).

2. "Кристаллизация силикатных стекол на основе различных доменных шлаков и зол". Тезисы докладов XVI научно-технической конференции ЧПИ, Челябинск, 1963. (Соавторы: В.З.Петрова).

3. "Исследование физико-механических свойств стекол на основе корректированных шлаков с добавкой  $Na_2SiF_6$  по мере кристаллизации". Сборник статей. Исследования в области химии силикатов и окислов. Издательство "Наука", М.-Л., 1965. (Соавторы: А.И.Августиник, В.З.Петрова).

4. "О кристаллизации силикатных стекол на основе доменных шлаков Южного Урала". Сборник статей. Исследования в области химии силикатов и окислов. Издательство "Наука", М.-Л., 1965. (Соавторы: А.И.Августиник, В.З.Петрова).

5. "Исследование возможности получения стеклокристаллических материалов на основе высокомагнезиальных доменных шлаков Челябинского металлургического завода". Сборник "Безборные, бесщелочные и малощелочные стеклообразные системы и новые стекла на их основе". ЦНИИТЭСтром, М., 1967. (Соавторы: В.З.Петрова, В.И.Бухмастов).

6. "Термографические исследования высокомагнезиальных натуральных шлаковых стекол системы  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ ". Сборник "Стекло". Труды института стекла № 2 (133). М., 1967. (Соавторы: В.З.Петрова, В.И.Бухмастов).

7. "Исследование кристаллизационной способности стеклообразных систем по кривым дифференциального термического анализа". Сборник "Стеклообразные системы и новые стекла на их основе". М., 1971. (Соавторы: В.З.Петрова, В.И.Бухмастов).

8. "Влияние среды варки на кристаллизационную способность шлаковых стекол". Сборник "Стеклообразные системы и новые стекла на их основе", М., 1971. (Соавторы: В.З.Петрова, В.И.Бухмастов).

9. "Выбор параметров режима кристаллизации шлаковых стекол по ЭДС". Сборник "Строение и свойства стеклокристаллических материалов на основе горных пород и шлаков". Чимкент, 1974. (Соавторы: В.И.Бухмастов).

10. "Исследование кристаллизации шлаковых стекол мелилитового состава в системе  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3-SiO_2$ ". Сборник "Исследования по бетону и железобетону", № 149, Челябинск, 1974. (Соавторы: В.И. Бухмастов).

11. "Исследование влияния катализаторов на кристаллизацию стекол на основе высокомагнезиальных доменных шлаков". Сборник "Исследования по бетону и железобетону", № 149, Челябинск, 1974. (Соавторы: В.И.Бухмастов).

12. "Влияние двуокиси титана на кристаллизацию шлаковых стекол системы  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3-SiO_2$ ". Сборник "Исследования по бетону и железобетону", № 149, Челябинск, 1974. (Соавторы: В.И.Бухмастов, В.З. Петрова).

13. "Изучение кристаллизации катализированных стекол в зависимости от положения их состава на диаграмме состояния системы". Тезисы докладов "Неорганические диэлектрики и пленки в микроэлектронике", М., 1974. (Соавторы: В.И.Бухмастов).