T P Y A BI

института геологических наук

ВЫНУСК 20. ПЕТРОГРАФИЧЕСКАЯ СЕРИЯ (№ 6)

В. В. Ланин. НЕТРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНЫХ МАРТЕНОВ-СКИХ ШЛАКОВ ПО ХОДУ ПЛАВКИ МЕТАЛЛА.— В. В. Лапин. К МИНЕРАЛО-ГИИ ТОМАСОВСКИХ ШЛАКОВ.— М. И. Воларович, А. А. Леонтьева, Л. И. Корчемкии и Р. С. Фридман. О ВЛИЯНИИ ПЛАВИКОВОГО ШПАТА НА ПЛОТНОСТЬ И ВЯЗКОСТЬ РАСПЛАВЛЕННОГО ДИОРИТА.— Н. А. Тороцов. КРИСТОБАЛИТИ-ЗАЦИЯ КВАРЦА ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

ОГЛАВЛЕНИЕ

Cr	np.
В. В. Лапин. Петрографическое исследование основных мартеновских шлаков	
по ходу плавки металла	1
В. В. Лапин. К минералогии томасовских шлаков	35
м. П. Воларович, А. А. Леонтьева, Л. И. Корчемкин и	
Р. С. Фридман. Овлиянии плавикового шпата на плотность и вяз-	
кость расплавленного диорита	55
Н. А. Торопов. Кристобалитизация кварца при низких температурах	59

Технический редактор П. А. Савельев

Корректор Х. М. Колман

Сдано в набор 8/X 1938 г. Подписано к печати 20/XII 1939 г. Формат 70 × 108¹/₁₆. Объем 34/4 п. л., уч.-а. л. 5,3. В 1 п. л. 56.600 печ. эн. Тираж 1000 экз. Уполн. Главлита А-737. АНН № 1179. Заказ № 4624.

Набор и матрицы 1-й Образцовой типографии ОГИЗа РСФСР треста "Полиграфкнига", Москва, Валовая, 28. Отпечатано с матриц на 7-й Полиграф. фабрике им. 25-летия ВКП(б), г. Днепропетровск. Заказ № 8697

ТРУДЫ ИНСТИТУТА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ НАУК

ВЫПУСК 20 ПЕТРОГРАФИЧЕСКАЯ СЕРИЯ (№ 6)

Главный ред. акад. Ф. Ю. Левинсон-Лессинг

Отв. ред. Д. С. Белянкин

в. в. лапин

ПЕТРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНЫХ МАРТЕНОВСКИХ ШЛАКОВ ПО ХОДУ ПЛАВКИ МЕТАЛЛА

ВВЕДЕНИЕ

Производство стали в мартеновских печах существует уже три четверти века (Карнаухов). Возникло оно во Франции, где в 1864 г. Ріегге Martin, используя регенеративную печь и осуществляя один из шести вариантов производства стали, предложенных Le Chatelier, получил в печи, построенной из динаса, литую сталь. Вскоре, в 1869 г., производство мартеновской стали появилось и в России. Особенно широкого развития мартеновский процесс получил с 1879 г., когда в мартеновских печах начали применять под из основных материалов, в частности из доломита (возникновение основного процесса), прекрасно зарекомендовавших себя при производстве стали в томасовском конвертере.

Роль шлака в производстве мартеновской стали весьма велика, так как получение илака надлежащего химического состава и физических свойств (в отношении вязкости, теплопроводности и пр.) обеспечивает в значительной степени (на ряду с температурой печи, количеством шлака, правильно составленной шихтой и т. д.) производство металла требуемого качества.

Естественно, что изучение химического и минералогического состава мартеновских шлаков и их физических свойств привлекало и привлекает к себе внимание ряда исследователей. Однако наименьшее внимание уделялось до последнего времени вопросу освещения минералогического состава основных мартеновских шлаков.

Между тем работа в этом направлении имеет на ряду с чисто научным интересом и большое практическое значение, о чем свидетельствует хотя бы то обстоятельство, что ряд наших крупнейших металлургических заводов (Кузнецкий, Кировский в Ленинграде, Днепродзержинский, Макеевский, Азовсталь и др.) в своих исследовательских лабораториях ставят вопрос о необходимости минералогического изучения мартеновских шлаков.

Естественно при этом, что необходимо не только исследование отдельных, случайных, наиболее хорошо закристаллизованных образцов мартеновского шлака, но и петрографическое исследование тех изменений, которые претерпевает минералогический состав шлака во время всего процесса выплавки стали.

Затвердевшие шлаки, являющиеся объектом петрографического изучения, хотя и не отражают полностью состояния химических окислов и связи их между собой в жидком шлаке, но все же дают большой материал для понимания природы шлака, а в связи с этим и отдельных моментов выплавки металла.

Так, например, в отношении доменных шлаков работы Mac Caffery (1931), Colclougt (1936) устанавливают связь минералогического состава доменных шлаков с их легкоплавкостью. Изучение выделяющихся в шла-

ках минералогических фаз, знание относительной их легкоплавкости и эвтектических взаимоотношений позволяет составлять шихту с учетом получения наиболее легкоплавких при данных условиях процесса доменных шлаков с тем, чтобы они находились в жидком состоянии уже выше зоны горения доменной печи.

В неменьшей мере важно, конечно, и знание минералогической природы

шлаков основного мартеновского процесса.

литературные данные

Из работ, касающихся изучения минералогического состава основных мартеновских шлаков, кроме трудов Vogt (1903—1904), относящихся, главным образом, к доменным и лишь частично к мартеновским шлакам, упомянем работы следующих авторов: Wilson (1920), Ferguson (1934), Иньша-

ков (1935), Singewald (1937), Белянкин и Корчемкин (1938).

Wilson (1920), ссылаясь на Ledebur (Handbuch der Eisenhüttenkunde), считает, что шлаки в жидком виде не состоят из свободных кислотных и основных окислов, а должны рассматриваться как раствор одних химических соединений в других. Он обращает внимание на необходимость изучения затвердевших шлаков. Шлаки основного мартеновского процесса он делит по минералогическому составу на три разновидности: 1) силикатные шлаки (silicate slags), 2) фосфатные шлаки (phosphate slags) и 3) спускные шлаки (tapping slags). Силикатные шлаки он, ссылаясь на работу Јüptner, разделяет на два типа: 1) оливиновый тип, который получается в шлаках с отношением кислорода $\frac{\text{FeO} + \text{MnO} + \text{MgO}}{\text{CaO}}$ больше 0,7; 2) мелили-

товый тип, если указанное соотношение меньше 0.7. Фосфатные шлаки состоят в основном из соединений типа $R_2 SiO_4$ и $Ca_4 P_2 O_9$. Наконец, спускные шлаки (tapping slags) состоят из $R_2 SiO_4$ (моносиликат), $R_3 SiO_5$ (субсиликат) и из избытка оснований RO; последние, по мнению автора, присутствуют не в свободном виде, а в каких-то точно не установленных комбинациях между собой.

Петрографическое исследование Wilson не производилось, и указанное разделение шлаков произведено на основании приводимых в работе хими-

ческих анализов.

Ferguson (1934) указывает, что изучение минералогического состава быстро охлажденного шлака является первой ступенью на пути познания природы и конституции жидкого шлака. В первой части работы он описывает выделенные им из основного мартеновского медленно охлажденного шлака минералы (трехосновный феррит со светопреломлением n>1.73, магнитный минерал кроваво-красного цвета в шлифе, октаэдрической формы, со светопреломлением n>1.9 и трехосновный силикат кальция со светопреломлением n=1.707). Однако, как указывает сам автор и как видио из приводимых им химических анализов, эти минералы не удалось выделить чисто, и опи содержали загрязняющие их примеси.

Вторая часть работы посвящена изложению результатов детального петрографического изучения ряда образцов, взятых по ходу процесса одной основной мартеновской плавки. Изучению подвергались полированные шлифы, травленные 2.5% уксусной кислотой, и прозрачные шлифы. Изученые шлаки автор делит на три группы, соответствующие трем главным стадиям процесса. В шлаках первой стадии, взятых во время загрузки, содержание SiO₂ было весьма незначительно (2.8—7.0%), содержание железа очень велико (FeO 50.14—32.79% и Fe₂O₃ 15.60—12.50%). В шлифе различались магнетит и магнитный минерал сложного состава, подобный выделенному автором (см. выше). В шлаках периода плавления опаковая основная масса состоит из окислов железа и марганца; среди нее кристаллы двухкальциевого силиката, содержащие, по допущению автора, в твердом растворе некоторое количество форстерита. Шлаки

конечного периода плавки состоят из двухкальциевого силиката, трех основного силиката кальция, свободной извести, шпинелидов (spineloids), трехкальциевого феррита и упоминавшегося выше сильно магнитного темного минерала с октаэдрической спайностью. В результате проведенного исследования автор приходит к заключению, что для достижения минимума окисления металлической ванны конечный шлак должен быть трехосновным.

Иньшаков (1935) излагает в своей работе результаты петрографического исследования минералогического состава хромистых мартеновских шлаков, произведенного С. Д. Четвериковым. Изучено два шлака одной плавки, взятых при скачивании шлака и перед выпуском металла; исследован также третий образец шлака от другой плавки, взятый при последнем скачивании шлака. В первом шлаке обнаружено присутствие ряда минералов: оливин, тефроит-фаялитового ряда с возможной примесью монтичеллитовой молекулы, хромит, периклаз, ферриты и алюминаты кальция; во втором шлаке—2СаО. SiO₂, магнетит, хромит, ферриты и алюминаты кальция, оливин периклаз, шпинель; в третьем шлаке— хромит, шпинель, периклаз, 2СаО. SiO₂, ферриты и алюминаты кальция типа браунмиллерита.

Необходимо отметить, что константы светопреломления автором не определялись, в связи с чем отнесение минералов произведено, повидимому, не вполне точно. В частности, основность первых двух шлаков слишком низка (CaO: SiO₂=1.46 и 1.54) для образования ферритов и алюминатов кальция (см. ниже изложение результатов нашего исследования). В третьем шлаке, «желтоватые дендриты с каплеобразной формой ветвей, напоминающих булавку и представляющих собою, видимо, результат затвердевания эмульсии», автор относит к «ферритам и алюминатам кальция типа браунмиллерита», что никак не согласуется с обычной кристаллизацией браунмиллерита в виде краснобурых, часто плеохроичных, призматических зерен с яркой поляризационной окраской.

В 1937 г. появилось обстоятельное петрографическое исследование основных мартеновских шлаков, произведенное Singewald (1937). Автор выделяет три типа шлаков, возникающих в мартеновской печи по мере увеличения содержания извести в шлаке. Шлаковый тип а, характерный для периода начала расплавления шихты, состоит из силиката Са и Мg типа монтичеллита, содержащего в своем составе FeO и MnO, и из дендритов, содержащих FeO и MnO. Шлаковый тип b, возникающий при большем, чем в шлаке типа а, содержании извести, состоит из двухкальциевого силиката, периклаза и кристаллитов, состоящих из основных окислов и имеющих черную окраску. При дальнейшем увеличении извести образуется шлаковый тип с, состоящий их двухкальциевого феррита, периклаза, двухкальциевого силиката, а при дальнейшей добавке извести появляется свободная известь. Далее автор разбирает реакции между шлаком и флюсовой известью.

Наконец, необходимо отметить появившуюся в 1938 г. весьма интересную работу Д. С. Белянкина и Л. И. Корчемкина (1938), впервые описавших мервинит из основного мартеновского шлака, взятого, повидимому, из ковша. Минерал этот прекрасно закристаллизовался в усадочной раковине шлака, откуда и был выделен указапными авторами и получил в их работе полную химическую и оптическую характеристику.

Как увидим ниже, мы неоднократно встретили мервинит в паших шлаках и, повидимому, он вообще нередок в основных мартеновских шлаках, взятых из ковша, и не определялся прежними исследователями вследствие крайней близости его оптических свойств к таковым у α-2CaO.SiO₂ (ларнит).

ХАРАКТЕРИСТИКА ИССЛЕДОВАННОГО МАТЕРИАЛА

Образцы основных мартеновских шлаков собраны нами на ряде заводов (Дпепродзержинский, Азовсталь, Запорожсталь, Макеевский, Магнитогорский, Кузнецкий, Надеждинский, Кушвинский, Кировский в Ленинграде). Большинство этих заводов работает на жидком чугуне с добавкой

в шихту значительного количества железной руды. Мартеновские шлаки скрап-процесса 1 получены нами с Кировского завода при любезном содействии инж. П. В. Умрихина, представившего в наше распоряжение ряд химических анализов шлаков; часть анализов проведена в лаборатории Института геологических наук. Шлаки рудного процесса по ходу плавки наиболее полно собраны нами на заводе Азовстали в Мариуполе.

В настоящей работе мы будем касаться лишь шлаков, получаемых при скрап-процессе, шлаки же рудного процесса будут являться дальнейшим

этапом нашего исследования.

Изученные нами шлаки скрап-процесса можно подразделить на четыре группы: 1) шлаки обычного процесса со скачиванием шлака в период дефосфорации металла; 2) тоже, но без скачивания шлака и с несколько повышенным содержанием глинозема в шлаках; 3) шлаки с повышенным содержанием извести; 4) шлаки с повышенным содержанием глинозема и магнезии. В первой группе изучены шлаки от трех плавок, во второй — от двух плавок, в третьей — от трех и в четвертой — от трех полных плавок, а также исследованы ковшевые шлаки еще двух плавок. Всего петрографическое исследование охватило 75 образцов шлаков четырех указанных выше типов.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ШЛАКОВ

В табл. 1 приведены колебания в содержании главнейших окислов (в вес. %) для различных моментов плавки и различных типов основных мартеновских шлаков. Как видно из таблицы, главную роль в изученных шлаках играют следующие пять окислов: SiO_2 , CaO, MgO, FeO и MnO. В меньших количествах присутствуют Al_2O_3 и Fe_2O_3 , и еще более незначительно содержание не указанных в таблице таких окислов и элементов, как P_2O_5 , S, TiO_2 , щелочи. Содержание Cr_2O_3 колеблется от следов до 2%, поднимаясь в отдельных случаях до 4,1%.

Делая самые общие выводы из этой таблицы, можно указать на следующее: содержание кремнекислоты обычно наименьшее в шлаках периода дефосфорации и «кипения» и наибольшее в шлаках, взятых сразу после расплавления металла, а также после раскисления и из ковша. Обратное соотношение имеется для извести. Объясняется это тем, что известь, вводимая в печь при завалке, медленно растворяется и реагирует со шлаком, в связи с чем первые шлаки получаются сравнительно кислые; далее, когда эта известь постепенно входит в состав шлака и когда, кроме того, для дефосфорации в печь даются добавочные порции извести, основность шлака возрастает. После введения раскислителей (в изученных нами плавках раскисление велось, главным образом, ферросилицием и ферромарганцем, а также и другими раскислителями) наблюдается новое понижение основности шлака.

Максимальное содержание закиси железа наблюдается в шлаке после расплавления, далее по ходу процесса плавки оно понижается в связи с реакциями восстановления FeO углеродом металла. Особенно сильное снижение количества FeO происходит в шлаках после раскисления, так как сама реакция раскисления имеет целью уменьшение количества кислорода, растворенного (главным образом в виде FeO) в стали. Например, при раскислении ферросилицием, протекающем по реакции: 2FeO+Si=SiO₂++2Fe, кремнекислота переходит в шлак, делая его более кислым (см. выше), а количество FeO в металле и шлаке уменьшается.

Как видно из табл. 1, поведение MnO в общем таково же, как и FeO. Максимальное содержание MnO имеем после расплавления металла, а затем оно постепенно падает.

¹ При скрап-процессе работают на твердой шихте (чугун, стальной и железный скрап, стружки и т. д.), причем железная руда или совсем не вводится в шихту или дается в сравнительно небольших количествах. Незначительное количество руды дается обычно уже после расплавления шихты.

		SiO ₂		CaO			MgO			
-	a	b	С	a	b	С	a	b	c	
» 2-й » » 3-й »	17.0—25.2 16.5—22.4 19.5—25.8 24.6—26.0	17.3—19.3 18.5—30.1	21.0 25.5—30.1	36.4—36.7 34.7—37.6	37.1—44.5 42.1—62.1	36.8—42.2 45.9—55.3	$6.0 - 9.0 \\ 6.3 - 9.6$	5.8—15.9 6.2—13.1 4.9—9.8 13.1—21.6	7.6—18.3 9.0—12.1 7.2—19.4 14.8—29.0	

Продолжение

		1		MnO		FeO				Fe ₂ O ₃		Al ₂ O ₃		
			а	b	c	a	b	С	а	b	c	a	b	c
» »	1-й группы 2-й » 3-й » 4-й »	• •	16.9—20.0 14.4—17.4	9.5—15.5 13.0—17.6 1.7—14.5 10.6—14.8	11.0—13.6 2.2—2.4	5.9—10.4 6.5—9.0	6.9—9.8 7.3—10.3	5.4—9.6 0.6—3.6	1.8—2.0 2.5—3.3	1.8—3.1 1.5—3.5	1.5—4.6 0.0—2.3	6.1—6.2 2.8—4.7	4.7—5.1 2.8—5.8	3.9— 4.5 1.6— 6.0

а — шлаки, взятые после расплавления металла.

b — шлаки, взятые в период дефосфорации и «кипения» ванны 1.

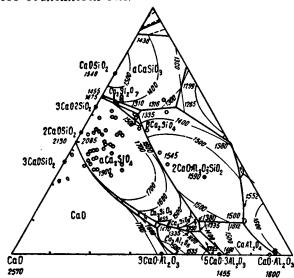
с — шлаки, взятые после раскисления и из ковша.

¹ Периодом «кипения» ванны навывается период, в течение которого происходит энергичное окисление (выгорание) углерода в металле (иначе говоря, восстанавливающее действие углерода на окислы, содержащиеся в металле и шлаке; FeO, MnO и др.), в результате чего выделяется большое количество СО; удаляющиеся из жидкого металла и шлака пузырьки газа (СО) и создают внешнее сходство этого процесса с обычным кипением жидкости.

Количество магнезии колеблется в нормальных условиях от 4.9 до 13.1%. Более высокое содержание магнезии связано с ненормально сильным разъеданием шлаком магнезитовой наварки пода и откосов.

Относительно повышенного содержания магнезии и глинозема в шлаках 4-й группы будет сказано ниже. Количество глинозема колеблется в шлаках первых трех групп от 2.0 до 6.2%. Колебания в содержании Al_2O_3 и Fe_2O_3 по ходу плавки незначительны.

Наибольшее постоянство химического состава имеют шлаки 2-й группы; это объясняется тем, что в этих плавках шлак не удалялся из печи.



Фиг. 1. Положение 45 исследованных основных мартеновских шлаков на части диаграммы CaO— - Λl_2O_3 —SiO $_2$.

На части лиаграммы тройной системы СаО — —Al₂O₃ — SiO₂ (фиг. 1) нами нанесены соответственно упрощенные и пересчитанные на 100% составы 45 шлаков из числа 75 исследованных образцов (наибоблизкие по составу шлаки на диаграмму нанесены). На диаграмме большинство видно, ОТР шлаков находится в поле α -2CaO.SiO₂; как увидим ниже, действительно ортосиликат кальция - является главнейшей составной частью шлаков, взятых в период дефосфорации и «кипения» ванны. Более основные шлаки этого периода приближаются на диаграмме к полю трехкальциевого силиката, и часть из них

нопадает в поле CaO. В этих шлаках нами на ряду с двухкальциевым силикатом установлено присутствие 3CaO.SiO_2 , а в некоторых образцах также и свободная известь. Часть шлаков 4-й группы с повышенным содержанием глинозема и магнезии, взятых после раскисления и из ковпа, помещаются в поле геленита; в некоторых из этих шлаков мы наблюдали кристаллизацию мелилита (изоморфная смест геленита с окерманитом).

Для нанесения составов более кислых представителей шлаков, взятых сразу после расплавления металла, а также после раскисления и из ковша, указанная тройная диаграмма не подходит, ибо в этих случаях в состав силиката входят, кроме извести и кремнекислоты, также значительные количества MnO, FeO и MgO с образованием минерала монтичеллитового типа.

изменения химического и минералогического состава шлаков по группам шлаков и по отдельным плавкам Шлаки обычного процесса со скачиванием шлака

Характеристика плавок

В состав металлической шихты в плавках № 1 и 3 входили: чугун передельный 41—47% (от веса металлической шихты), чугун зеркальный 2.2—2.4%, в плавке № 2— чугун передельный — 25%, остальное — стружки, сталь и другой металлический скрап. В плавках № 1 и 3, кроме извести, в неметаллическую часть шихты вводилась железная руда, а в плавке № 2 железная руда не давалась, так как содержание углерода было низкое (0.61% после расплавления против 0.99% в плавке № 3 и 1.02% в плавке № 1), требовалось же получение металла с небольшим содержанием С

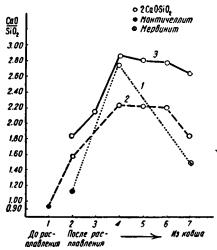
(0,20%). По ходу плавки добавлялась известь, железная руда (в плавке № 2 не давалась) и небольшое количество боксита. Раскисление производилось в печи ферросилицием, ферромарганцом и AMS и в желобе, или в ковше — ферросилицием и алюминием.

Химический и минералогический состав

Химический состав шлаков этих трех плавок приведен в табл. 2. Там же указана основность шлаков, которую мы выражаем отношением CaO: :SiO₂. Мы не учитываем при этом магнезии, ибо, как увидим ниже, последняя играет в большинстве шлаков (кроме некоторых более кислых шлаков, взятых сразу после расплавления или же после раскисления и из ковша)

пассивную роль, участвуя, главным образом, в составе периклаза, попадающего в шлак в результате взаимодействия его с магнезитовой наваркой пода и откосов. Часть MgO, содержащейся в шлаке, входит в соединения типа шпинелей.

На фиг. 2 представлено изменение основности шлаков этой группы по ходу плавки; минимум имеем в начале плавки (до и после расплавления); максимум в период кипения; после раскисления основность снова падает. На этой же диаграмме показано и изменение состава силикатного минерала. Устанавливается следующая зависимость: в менее основных шлаках до и сразу же после расплавления металла присутствует монтичеллит, а в более основных шлаках этого же периода выделяется двухкальциевый силикат. Последний минерал является устойчивой минеральной фазой во всех последующих шлаках периода «кипения» и сохраняется в более основных представителях шлаков, взятых после раски-



Фиг. 2. Диаграмма зависимости между основностью (CaO: SiO₂) шлаков и выделяющимися силикатами по ходу плавки для процесса на обычных шлаках со скачиванием шлака.

сления и из ковша. В шлаке из ковша плавки № 1 выделяется мервинит (3CaO.MgO.2SiO₂).

Остановимся на характеристике минералогического состава шлаков по отдельным плавкам.

В шлаке \mathbb{N} 1 плавки \mathbb{N} 1 на ряду с монтичеллитом присутствует минерал, кристаллизующийся или в виде черных, непрозрачных, иногда просвечивающих в шлифе темнокрасных зерен со светопреломлением $n=2.19 \pm 0.01$ или же в виде четырех- и шестилучевых скелетных форм роста с углом между скелетными ответвлениями соответственно в 90 и 60°. О природе этого минерала будет сказано несколько ниже.

Для установления состава минеральных фаз нами был произведен пересчет химического анализа этого шлака (табл. 3).

Монтичеллиту мы придали указанный в пересчете состав, руководствуясь определенными нами для этого минерала константами светопреломления: n_g =1.707 \pm 0.003 и n_p =1.671. Сравнение состава этого монтичеллита, а также монтичеллита из шлака № 1 плавки № 2 с монтичеллитами, описанными в шлаках Визг а. Rüsberg (1913) и Hallimond (1921), дает цифры (в вес. %), приведенные в табл. 4.

Таким образом, мы имеем в нашем шлаке марганцово-железистый монтичеллит с малым содержанием магнезии.

Сравнение состава второго минерала этого шлака с составами подобных минералов из основных мартеновских и томасовских шлаков, описанных рядом исследователей (Bainbridge (1921), Stead a. Ridsdale (1887),

		Плавка, Л	1		Плавка № 2						Плавка № 3				
	1	3	5	1—0	1	2	3	4	5	1	2	3	3a	4	5
SiO ₂	0.56 2.64 0.95 2.16 13.27 17.88 6.41 28.37	15.07 0.47 1.97 0.83 3.22 11.39 9.45 41.36 He onp. 0.17 0.23 0.17	22.47 0.46 5.36 2.02 HeT 6.94 9.86 18.33 33.65 0.59 0.25 0.11 0.10	24.00 	21.88 	19.42 	19.86 	48.92 	22.64 	17.00	18.46 	15.80 	16.60 5.31 1.20 4.81 10.15 10.85 5.97 46.24 1.77 —	5.03 1.30 2.68 9.59 10.91 8.07	17.14 4.65 1.00 3.61 9.10 11.24 7.60 44.80 1.60
$\Sigma \cdots \cdots$	99.89	100.20	100.14	101.60	98.697	98.756	98.554	97.437	99.10	100.03	99.02	100.59	99.90	100.71	100.74
CaO SiO ₂ Bec % · · ·	1.13	2.74	1.49	0.93	1.56	2.22	2.21	2.18	1.81	1.83	2.14	2.85	2.78	2.75	2.61

Примечания. 1. Шлак № 1—0 взят за 1 ч. 30 м. до окончательного расплавления металла; № 1 — вскоре после расплавления, № 2 — после периода дефосфорации и в середине «кипения» ванны, № 3 и 3-а — перед раскислением, № 4 — перед выпуском плавки, № 5 — из ковша.

^{2.} Ан'ализы плавки № 1 произведены В. А. Егоровым (ИГЕН АН СССР), а для плавок № 2 и 3 даются анализы заводской лаборатории.

	Bec %	Эквив.	4CaO.P ₂ O ₅	CaS	Монти- челлит	Шпи- нель
SiO ₂	25.43 2.68 2.19 0.96 13.41 18.07 28,68 6.48 0.10 2.00	0.4238 0.0268 0.0137 0.0063 0.1862 0.2545 0.1521 0.1620 0.0031 0.0141	0.0564 	0.0051 0.0031	0.4238 — 0.1466 0.1800 0.4238 0.0972 —	0.0262 0.0137 0.0063 0.0396 0.0745 0.0268 0.0648
$\Sigma \cdots \cdots$	100.00		5.14%	0.26%	76.48%	18.12%

Таблица 4

		Монтичел- лит из шла- ј	Монтичел- лит из шла-	Монтиплеритно М			
	·	ка № 1 плавки № 1	ка № 1-0	Busz a. Rüsberg	Hallimond		
SiO		33.28	33.64	33.17	34.80		
SiO ₂		_	_	_	0.24		
Al_2O_3		-	-		0.27		
$Al_2\tilde{O_3}$ Ee_2O_3		-	-		Следы		
FeO		13.81	12.98	18.97	4.61		
MnO		16.73	20.51	11.21	13.39		
MgO CaO		5.09	3.41	2.09	17.65		
		31.09	29.46	35.11	28.45		
P_2O_5	• • • • • • • • • • • • • • • • • • •	-	-	_	0.905		
Cas	• • • • • • •		-		0.055		
Σ		100.00	100.00	100.55	100.37		
_		1.707	1.718	1.711	1.680		
-			1.682	1.677	1.663		

Ferguson (1934), Schneiderhöhn (1929), приведено ниже, причем одновременно дается также расчетный состав подобного минерала из шлаков № 1—0,2 и 3 плавки № 2, описываемой ниже (табл. 5).

Повидимому, часть марганца, определяемая химическим анализом в виде MnO, содержится в этом минерале также в виде Mn₂O₃. Таким образом, минерал этот представляет сочетание ряда окислов, взаимоотношение и увязка которых (в частности в отношении CaO) между собой не являются еще для нас вполне ясными. Дальнейшие исследования, возможно, помогут точнее определить природу этого минерала. Мы условно в дальнейшем будем называть этот минерал шпинелью, как это уже делали некоторые исследователи (Ferguson в своей работе вводит также название шпинелидов — spineloids). На возможность вхождения извести, правда в очень незначительном количестве, в состав марганцовой шпинели из шлака указывают Д. С. Белянкин и И. М. Шумило (1938), причем авторы относят это явление за счет криптодиморфизма (вхождение извести в состав шпинели в виде соединения CaO.Al₂O₃).

Шлаки № 2, 3 и 4 разбираемой плавки, взятые до момента выпуска металла, сходны между собой по минералогическому составу и по их микро-

	-	Плавка № 2			Шлаки					
	2=	Jr. 2		.s. s.	Schneider- höhn		a. ale	nos	ridge	
	Плавка шлак Ј	Шлак № 1	Шлак	Шлак	1	2 ·	Stead a. Ridsdale	Ferguson	Bainbridge	
SiO ₂	14.79 12.09 5.29 15.78 29.19 8.55 14.31	28.37 8.93 6.79 3.77 25.95 — 26.19	19.15 3.57 2.10 9.97 35.51 19.98 9.72	10.53 18.64 35.64 11.67 23.52	4.48 8.81 	2.15 12.24 37.27 12.65 26.37 9.32	0.80 1.80 16.14 	5.18 4.27 34.10 - 6.36 14.53 29.66 5.25	1.30 1.84 23.29 26.23 14.04 7.40 24.90 1.03	
$\Sigma \cdots \cdots$	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	98.23	99.35	100.03	

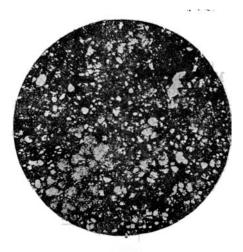
структуре. Они состоят из зерен или коротких призм силиката; зерна имеют размер 0.02—0.04 мм в поперечнике; затем присутствуют оплавленные желтобурые зерна периклаза размером 0.04—0.2 мм (и нередко больше) в поперечнике. Светопреломление периклаза колеблется от 2.0 до 1.88 ± 0.02. Оба эти минерала окружены малопрозрачной в шлифе массой, состоящей из силиката, погасающего в скрещенных николях участками неправильной формы, и из тесно прорастающих силикат мельчайших желто-бурых ветвистых дендритов изотропного минерала, относимого нами к минералу типа шпинелей и в основном состоящего из окислов железа и марганца, по с присутствием в его составе, судя по расчету химического анализа, также и извести. Минерал этот соответствует шпинели, описанной выше для шлака № 1, и как мы видели из табл. 5, имеет очень непостояцный состав.

В связи с сравнительно высокой основностью шлаков № 2 и 3 в них, кроме указанных минералов, выкристаллизовался также браунмиллерит (4CaO.Al₂O₃.Fe₂O₃), обнаруженный как в шлифе, так и иммерзией.

Как показало микроскопическое исследование, присутствующий в шлаках № 2, 3 и 4 силикат имеет несколько отличные оптические свойства, а в связи с этим, повидимому, и отличный состав от констатированного во всех прежних работах по основным мартеновским шлакам двухкальциевого силиката. По внешнему виду в шлифе он вполне сходен с последним. Минерал имеет в скрещенных николях признаки сложного двойникования с перекрещивающимися системами двойников; погасание его в связи с этим секториальное или волнистое. Основным отличием его от α-2CaO.SiO₂ является малый угол оптических осей; 2V, определенный на плоском столике, равен $+23^{\circ}48'$, а для $a ext{-}2 ext{CaO.SiO}_2$ характерен большой угол оптических осей (по расчету +57°). Светопреломление, определенное в ориентированном разрезе, дало для n_m величину 1.718, а двупреломление n_m-n_p , измер. эллипкомпенсатором, оказалось равным -0.002; $n_p = 1.716$. ломление n_g — n_p , определенное компенсатором Бере́ка с измерением толщины шлифа по Де-Шону, равно —0.045; нахождение величины n_a — $-n_n$ по диаграмме Болдырева, исходя из известных 2V и n_m-n_v , дало величину 0.047. Таким образом двупреломление минерала большое, что характерно и для α-2CaO.SiO₂. На основании этих оптических констант и данных химического анализа мы условно, до выяснения более точно химической природы этого минерала (что можно будет сделать в случаях более благоприятной, чем у нас, кристаллизации этого минерала, позволяющей



Фиг. 3. Шлак № 1 плавки № 1. Взят при расплавлении металла. Монтичеллит и шпинель (черное). Свет поляризов. ×45.



Фиг. 4. Пілак № 3 плавки № 1. Взят в период «кипения» ванны. Светлые зерна двухнальциевого силиката и периклаза. Темная окружающая масса состоит из мелких выделений шпинели. Свет простой. ×45.



Фиг. 5. Шлак № 5 плавки № 1. Веят из ковша. Мервинит (светлые кристаллы) и периклаз (черное). Свет простой. $\times 25$.



Фиг. 6. То же. Свет поляризов. $\times 25$.

выделять его из шлака), относим его к ортосиликату кальция, содержащему

в твердом растворе известь.

Последний шлак плавки № 1, взятый из ковша, состоит из мервинита, периклаза с $n=1.96\pm0.02$ и розовой шпинели с $n=1.765\pm0.005$. Мервинит имеет следующие оптические константы: $n_g'=1.731;\;n_p'=1.711;\;+2V=-75^\circ;\;$ присутствует характерная для мервинита двойниковатость по двум направлениям под $\angle 42^\circ$.

Три разновидности шлаков этой группы представлены на фиг. 3-6.

Минералогический состав шлаков плавки № 2 сходен с таковым в плавке № 1. Шлаки плавки № 3 отличаются от двух указанных тем, что в связи с большей основностью шлака, взятого при расплавлении металла, в нем присутствует ортосиликат кальция, а не монтичеллит, как в плавках № 1 и 2. На ряду с ортосиликатом кальция здесь в отличие от монтичеллитовых шлаков присутствует и периклаз, содержащий в твердом растворе значительное количество FeO.

В табл. 6 приведен минералогический состав шлаков плавки № 1 и 2 с указанием количеств присутствующих минералов (в вес. %) по расчету химического анализа.

Таблица 6

,	Момент взятия пробы шлака	Монтичеллит марганцово-же- лезистый	Ортосил и кат кальция	Мервинит	Браунмиллерит	Периклаз с FeO в твердом растворе	Шпинель	4CaO.P2Os	
		Мон марг лези	Opr	Мер	Bpa	Tep c Fe pact	AU III	4Ca(CaS
Плавка № 1									
шлак № 1	При расплав- лении металла	76.48	-	-	_	-	18.12	5.14	0.26
шлак № 3	Перед раски- слением ме- таллической фанны	-	43.49	_	11.14	18.54	26.04	0.07	0.72
шлак № 5	Из ковша	_		64.06	_	22.02	12.15	1.51	0.26
Плавка 🕦 2									
шлак № 1	Перед кон- цом расплав- ления металла	70.25	_ 	_	_	_	28.11	1.64	_
шлак № 2	В середине «кипения» ванны	_	56.41	_	_	10.32	31.38	1.89	
шлак № 3	Перед раски- слением		57. <i>7</i> 6	_	5.84	6.45	28.11	1.84	_
шлак № 5	Из ковша	-	32.72	31.15	8.51	12.09	13.70	1.83	_

Шлаки процесса без скачивания шлака Характеристика плавов

Металлическая шихта в плавках № 4 и 5 состояла из передельного чугуна (42—45% от веса металлической загрузки), зеркального чугуна (5—8%); остальное железный и стальной лом и пр. В качестве неметаллической шихты вводились известняк обожженный и необожженный (6—8% от веса металлической шихты), боксит (около 0.8%) и железная руда (около 6.7%). По ходу плавки добавлялась еще известь и железная руда, а в плавке № 5

			Плаві	ка. № 4			Плавка № 5				
	1	2	3	4	. 5	6	1	3	4	5	
				1							
SiO ₂	22.42	18.84	18.10	19.30	18.50	21.00	16.50	20.40	17.26	16.94	
Al ₂ O ₈	6.14	4.75	4.65	5.09	3.91	9.69	6.24	4.99	4.66	4.51	
Cr ₂ O ₈	0.50	0.60	0.45	0.40	0.75	2.14	1.25	1.35	1.35	1.10	
Fe ₂ O ₈	1.95	1.94	2.11	3.11	1.52	4.56	1.75	2.33	1.78	3.31	
FeO	5.88	9.59	7.12	6.86	9,52	5.05	10.43	9.80	9.17	9 .5 9	
MnO	20.04	17.55	15.10	13.57	13.65	11.00	16.94	13.86	13.01	11.62	
MgO	5.97	6.22	6.40	7.05	9.05	9.58	8.98	8.40	13.14	12.05	
CaO	-36.44	39.37	44.50	43.57	42.20	36.85	36.72	37.54	37.10	40.12	
P ₂ O ₅	1.46	1.72	1.75	1.66	1.21	0.86	1.41	1.71	1.49	1.49	
Σ	100.80	100.58	100.18	100.61	100.31	100.73	100.22	100.38	98.96	100.73	
$\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$	1.62	2.08	2.40	2.26	2.28	1.75	2.22	1.84	2.15	2.37	

Примечание. Шлак № 1 взят при расплавлении; № 2— после присадки извести и руды; № 3— в середине «кипения» ванны; № 4— перед расплавлением; № 5— перед выпуском; № 6— из ковша.

также немного боксита (170 кг). Раскисление производилось ферросилицием и ферромарганцом (последний в плавке № 5) в печи и ферросилицием и алюминием в желобе. Обе плавки велись на котельное железо. Состав металла после расплавления: в плавке № 4—С 0.83%, Мп 0.57% и Р 0.054%; в плавке № 5—С 1.06%, Мп 0.22%, Р 0.046%. Состав передельного чугуна в плавке № 4— Si 1.15%, Мп 1.83%, S 0.042% и Р 0.151%.

Химический и минералогический состав

Химический состав шлаков плавок № 4 и 5_0° представлен в табл. 7. Наблюдаем повышенное против обычного (2—3%) содержание Al_2O_3 во всех шлаках, что объясняется указанной выше добавкой боксита, произведенной с целью придания шлаку большей активности.

Вообще же шлак в этих плавках обладает сравнительным постоянством, так как скачивание его не производилось.

Минералогический состав шлаков иллюстрируется табл. 8.

Минералогический состав шлаков плавки № 5 меняется очень мало в связи с постоянством химического состава. На фиг. 7 представлен вид в шлифе шлака, взятого после расплавления в плавке № 5. Видны бесцветные удлиненные образования монтичеллита и скелетные (черные) формы роста шпинели. Минералогический состав шлака № 6 плавки № 4 более сложен по сравнению с другими шлаками, что связано с увеличением в нем содержания глинозема и кристаллизацией мелилита, представленного на фиг. 8. Кристаллы мелилита переполнены тонкими вростками орто-

		Плавка № 4		Плав	ка № 5
	Шлак по рас- плавлении	Шлак во время дефосфорации и «кипения»	Шлак из ковша	Шлак по расплав- лении	Шлак во время де- фосфорации и перед выпуском
1)	Ортосиликат кальция	1) Ортосиликат кальция) Монтичеллит марганцово-железистый $n_g=1.715$ $n_p=1.671$	1) Ортоси- ликат кальция	1) Ортоси- ликат кальция
2)	Периклаз темнобурый $n=2.17\pm 0.01$	$= 2.11 \text{ go } 2.00 \pm$	2) Ортосиликат кальция	2) Монти- челлит	2) Периклаз n=2.03± ±0.03 до n=1.94
3)	Шпинель сложного состава (Fe, Mn, Mg)O. (Al, Fe, Mn, Cr_2 O ₃	$n_{a'} = 2.13 \pm$	3) Мелил ит	3) Периклаз n=2.03± ±0.03	3) Шпинель — мель- чайшие образова- ния в ос- новной силикат- ной массе
		4) Мельчайшие черные или бурые ветвистые дендриты (шпинель?)	4) Периклаз (очень мало)	4) Шпинель черная или слабо просвечивающая бурая в виде шестилучевых скелетов	
		•	5) Шпинель кра- сно-бурая ок- таэдрические зерна		
			6) Шпинель в ви- де шести- и че- тырехлучевых скелетов		

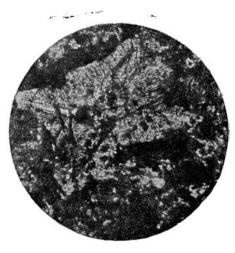
силиката кальция. Возрастание количества ${\rm Al_2O_3}$ в этом шлаке, взятом из ковша, является, повидимому, результатом разъедания шлаком шамотовой футеровки ковша. В связи с этим строение шлака на различных участках оказалось неоднородным: одни из пих обогащены мелилитом (в прорастании с ${\rm 2CaO.SiO_2}$), другие более обычного вида и содержат ортосиликат кальция и монтичеллит. На мелилитовых участках появляется также шпинель в виде красноватых октаэдрических зерен, что также связано здесь с повышенным содержанием ${\rm Al_2O_3}$.

Шлаки с повышенным содержанием извести Характеристика плавок

Шихта состояла из передельного и зеркального чугуна, металлических стружек и стального и железного скрапа. В неметаллическую шихту входили: в плавке № 6 — известняк и боксит, в плавке № 7 — известняк и 14



Фиг. 7. Шлак № 1 плавки № 5. Взят при расплавлении металла. Монтичеллит и скелетные формы роста шпинели (черное). Простой свет. $\times 60$.



Фиг. 8. Шлак № 6 плавки № 4. Ваят из ковша. Крупный кристалл мелилита, переполненный вростками двухкальциевого силиката. Свет простой. ×180.



Фиг. 9. Шлак № 2 плавки № 7. Взят в период дефосфорации металла. Реакция шлака с комочком извести. Внизу — образования свободной извести. Выше — зона из верен СаО, окрашенных окислами железа; еще выше — зона СаО, 2 СаО. Fe₂O₃ и 2CaO. SiO₂; внешняя каемка из крупных кристаллов 2CaO. SiO₂. Свет простой. ×40.



Фиг. 10. Шлак № 5 плавки № 6. Ввят перед раскислением ванны. Темный участок в середине снимка—свободная известь; он окаймлен кристаллами ЗСаО. SiO₂. Светлые кристаллы в темной основной массе принадлежат трехкальциевому силикату. Свет поляризов. ×16.

			Плавк	a N 6			П			Плавка № 8			Плавка № 7				
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4a	4	5	1	4	5	6	7
SiO ₂	19.52 4.71 0.64 3.25 6.51 17.38 9.59 37.64 1.15	15.45 5.82 0.72 3.48 10.32 14.48 7.35 42.07	21.04 3.77 0.49 2.17 7.28 7.82 6.99 50.09 0.86	2.64 8.40 7.03 8.15		25.48 4.24 — 3.29 2.37 19.44 45.48 0.31	25.76 2.82 3.70 3.00 6.51 15.17 6.34 34.66 1.13	25.90 2.85 0.90 1.64 8.40 9.56 4.88 45.21 1.05	21.56 2.77 0.90 2.15 7.35 7.03 5.89 50.96 1.03	6.01 Следы —	30.12 4.34 Следы — 0.57 1.66 8.51 54.53 0.23	5.29	4.44	20.20 4.87 0.30 1.54 8.75 7.33 5.97 50.50 0.98	1.55 0.25 0.43 2.32 3.58 6.70	Следы 0.34 2.18 2.65 7.78 58.69	2.09 Следы 0.75 1.80 2.50 7.96 55.28
Σ	100.39	100.90	100.51	100.79	101.61	100.61	99.09	100.39	99.64	100.14	99.96	100.20	100.83	100.44	100.63	99.66	100.11
CaO SiO ₂	1.93	2.72	2.38	2.71	2.76	1.78	1.34	1.75	2.36	1.81	1.79	1.66	1.42	2.50	2.70	2.30	1.89

- Примечания. 1. Шлак № 1 взят по расплавлении металла; шлак № 2 в конце периода дефосфорации; шлак № 3 в плавке № 6 после наведения нового основного шлака; в плавке № 7 шлак № 4 перед раскислением шлака смесью из извести, шамота и кокса и дачей раскислителей (ферросилиций и AMS); в плавке № 8 шлак № 3 перед раскислением шлака смесью из извести, шамота и кокса; шлак № 4а перед раскислением металлической ванны; шлак № 4 перед выпуском и шлак № 5 из ковша; в плавке № 6 шлак № 4 перед раскислением шлака смесью извести, шамота и кокса; шлак № 5 перед раскислением ферросплавами; шлак № 6 перед выпуском; в плавке № 7 шлак № 5 и 6 перед выпуском и шлак № 7 из ковша.
 - 2. Шлак № 4а, 4 и 5 плавки № 8 при охлаждении целиком рассыпались в порошок в связи с переходом β-2 CaO.SiO₂ в γ-2 CaO.SiO₂. Шлаки № 5, 6 и 7 плавки № 7 также почти полностью рассыпались.

железная руда, в плавке № 8 — известняк. По ходу плавки в период дефосфорации прибавлялись известь, железная руда и немного боксита, а для повышения основности шлака, кроме того, вводились одновременно известь (1200—1800 кг) и формовочная земля (200—220 кг). Перед раскислением ванны вводилась смесь из извести, шамота и кокса. Так как в связи с высокой основностью шлаков они были очень вязкие, приходилось добавлять в ванну плавиковый шпат. Содержание углерода после расплавления металла было: в плавке № 6 0.98%, в плавке № 7 1.20%, в плавке № 8 1.07%.

Химический и минералогический состав

Химический состав шлаков приведен в табл. 9. Шлаки, взятые после расплавления, не отличаются от обычных шлаков. Шлаки же периода дефосфорации и «кипения» ванны отличаются высокой основностью (содержание извести от 50 до 62%). Шлаки конца плавки характеризуются малым содержанием или полным отсутствием Fe₂O₃ и Cr₂O₃ и небольшим содержанием FeO.

Результат микроскопического исследования минералогического состава этих шлаков съеден нами в табл. 10.

Таблица 10

После расплавления металла	Период дефосфорации и «кипения» ванны	После расплавления и из ковша
1) Монтичеллит марганцово- желевистый $(n_g'=1.708, n_p'=1.669; n_g'=1.704, n_m'=1.677)$	1) Двухнальциевый сили- кат	1) Двухкальциевый си- ликат
2) Двухнальциевый силикат	2) Трехкальциевый сили- кат	2) Периклаз
3) Периклаз (в монтичелли- товых шлаках обычно от- сутствует или содержится в небольших количествах)		3) Браунмиллерит
4) Шпинели сложного и не- постоянного состава	4) Шпинели сложного и пе- постоянного состава	
	5) Браунмиллерит с твер- дым раствором двух- кальциевого феррита	
	6) Двухкальциевый феррит	
	7) Периклаз	

Примечание. В каждом разделе таблицы указаны все минералы, найденные в ряде изученных плавок, для шлаков данного периода плавки.

Новыми фазами здесь являются трехкальциевый силикат, свободная известь и двухкальциевый феррит. Последний наблюдался нами в местах взаимодействия комочков извести со шлаком. На микрофотографии фиг. 9, заснятой для шлака № 2 плавки № 7, представлен результат такого взаимодействия шлака с известью; внизу видны кристаллы свободной извести (в шлифе они расползлись, и в трещинках выкристаллизовался гидрат окиси кальция — результат действия воды при шлифовании шлака). Кристаллы эти бесцветны. Далее, по направлению к поверхности комка извести, они окрашены окислами железа в бурый цвет, и среди них видны уже кристаллики двухкальциевого феррита. Еще ближе к наружной зоне комка извести появляется совместно с СаО и 2СаО Fe₂O₃ третий продукт взаимодействия извести со шлаком — двухкальциевый силикат. Наконец, все это образование окружено сплошной каемкой из сравнительно крупных зерен ортосиликата кальция, описанного нами выше и, повидимому, содержащего в твердом растворе известь.

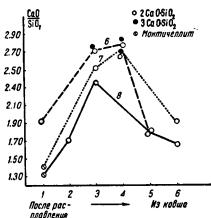
В шлаке № 5 плавки № 6 в связи с сильным уменьшением в нем количества железа по сравнению с описанным шлаком № 2 (FeO 2.32% против 9.40% в шлаке № 2 и Fe₂O₃ 0.43% против 2.69%) мы наблюдали другой характер взаимодействия извести со шлаком. Участок бесцветных кристаллов извести был окружен каемкой из зерен трехкальциевого силиката; внутри этого участка между кристаллами извести закристаллизовался двухкальциевый феррит. На фиг. 10 показан этот случай. Темный участок (николи скрещены) в середине снимка — это свободная известь; светлая каемка вокруг нее состоит из трехкальциевого силиката. Призматические кристаллы, расположенные среди темной основной массы шлака, также принадлежат 3CaO.SiO₂.

Пересчет данных химического анализа на минералогический состав для плаков плавки № 6 дал цифры (в вес. %), приведенные в табл. 11.

т	a	б	п	и	11	a	11

		1	
	Шлак'№ 1	Шлак № 4	Шлак № 6
Ортосиликат кальция. Трехкальциевый сили-	55.73	18.10	71.84
кат	_	47.01	_
Браунмиллерит Периклаз	14.51	9.35 12.44	17.97
Шпинель	26.83	10.94	9.39
4CaO.P ₂ O ₅	2.93	2.16	0.80
	100.00	100.00	100.00

На фиг. 11 представлен шлак № 5 плавки № 6. Крупные кристаллы



Фиг. 13. Зависимость между основностью и присутствующим в шлаке силикатом, для процесса на шлаках с повышенным содержанием извести.

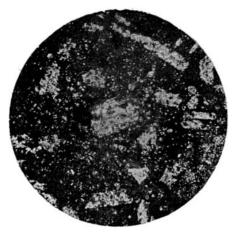
(светлые) — это 3CaO.SiO₂; скопление серых кристаллов в крае спимка принадлежит периклазу. Мелкие светлые зерна в основной массе являются двухкальпиевым силикатом. На фиг. 12 представлен шлак той же плавки, взятый при выпуске. В связи с сильным падением основности шлака после раскисления здесь трехкальциевый силикат отсутствует. На снимке видны беспветные кристаллы двухкальциевого силиката и бесцветные же зерна, но с совершенной спайностью, принадлежащие периклазу. Количество MgO в этом шлаке в связи с разъеданием шлаком магнезинаварки возросло до 19.44%, товой почему количество периклаза (n=1.745++0.005) в шлаке очень велико.

На фиг. 13 показана зависимость между основностью шлака (CaO: SiO₂) и

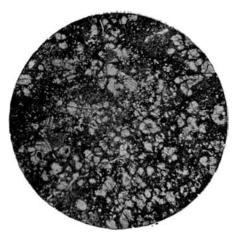
присутствующими в шлаках силикатами в различные моменты плавки для плавок на шлаках с повышенным содержанием извести.

Шлаки с повышенным содержанием магнезии и глинозема Характеристика плавок

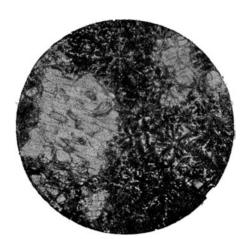
В плавках на этих шлаках выплавлялась хромоникелевая сталь. Для придания шлаку большей подвижности и активности в него вводился боксит, в связи с чем происходило обогащение шлака глиноземом, и одновре-



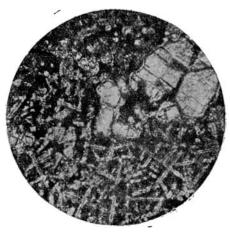
Фиг. 11. Шлак № 5 плавки № 6. Взят перед раскислением шлака. Крупные кристаллы трехкальциевого силиката. Мелкие светлые зерна в основной массе — двухкальциевый силикат. Налево — скопление серых зерен периклаза. Свет простой. ×45.



Фиг. 12. Шлак № 6 плавки № 6. Взят перед выпуском металла. Светлые округлые зерна двухкальциевого силиката; светлые и серые зерна с совершенной спайностью — периклаз. Темная основная масса из шпинели и браунмиллерита. Свет простой. ×45.



Фиг. 14. Шлак № 5 плавки № 12. Ввят перед раскислением ванны. Светлые зерна периклава, черные скелеты шпинели среди силикатной основной массы. Свет простой. ×70.



Фиг. 15. Шлак № 6 плавки № 9. Взят перед выпуском металла. Крупные светлые зерна периклаза; крестообразные скелеты шпинели, окруженные двухкальциевым силикатом. Свет простой. ×70.

менно добавлялся доломит с тем, чтобы, повысив содержание магнезии в шлаке, уменьшить разъедающее влияние его на магнезитовую наварку. Шихта состояла из передельного и зеркального чугуна и из металлического скрапа. В неметаллическую часть шихты входили: известняк и железная руда в плавках № 9 и 12 и известняк и известь в плавке № 11. Во время дефосфорации добавлялись: известь, железная руда и немного боксита. После дефосфорации бо́льшая часть шлака удалялась из печи, и наводился новый шлак путем одновременной добавки боксита и доломита. Далее по ходу процесса производилось раскисление шлака коксом и затем раскисление ванны ферросплавами; последние давались также и в желоб.

Химический и минералогический состав

Химический состав шлаков дан в табл. 12. Шлаки после раскисления и во время периода дефосфорации почти не отличаются от шлаков обычного процесса. В последующих по ходу плавки шлаках сильно возрастает содержание Al_2O_3 и MgO в связи с добавкой боксита и доломита. Содержание SiO_2 , в начале плавки составлявшее 22—25%, после наведения нового шлака падает до 14—16% и остается постоянным до момента раскисления ванны, после чего снова возрастает (23—30%) от присадки порошка ферросилиция на поверхность шлака и вследствие меньшего количества шлака, образующегося при этом процессе по сравнению с обычным процессом (около 5% от веса шихты против обычных 8—9%). В шлаках после раскисления плавок № 9 и 12 наблюдается возрастание количества магнезии в связи с разъеданием шлаком наварки пода.

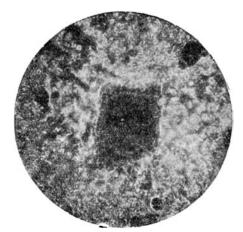
Табл. 13 иллюстрирует изменение в минералогическом составе шлаков этой группы по ходу плавки. Здесь следует отметить: 1) появление монтичеллита с сравнительно низким светопреломлением и очень небольшим содержанием в нем марганца и железа в шлаках из ковша, хотя в отдельных шлаках встречается и марганцово-железистый монтичеллит; 2) появление мелилитового минерала в шлаках после раскисления и из ковша, что находится в связи с большим содержанием глинозема и магнезии в шлаках этой группы; 3) в некоторых шлаках периода дефосфорации и «кипения» ванны шпинель кристаллизуется в виде черных непрозрачных, иногда слабо просвечивающих бурых четырех- и шестилучевых скелетов, характерчых, как мы видели, для монтичеллитовых шлаков периода расплавления металла. Вид в шлифе этой шпинели показан на фиг. 14 для шлака № 5 плавки № 12. Шпинель закристаллизовалась в основной массе двукальциевого силиката, гаспущего в шлифе участками неправильной формы. Крупные светлые оплавленные зерна принадлежат периклазу.

На фиг. 15 представлены (в шлаке № 6 плавки № 9) крестообразные скелетные формы кристаллизации шпинели, окруженные двухкальциевым силикатом. Светлые оплавленные зерна с оторочкой из силиката принадлежат периклазу. На фиг. 16 (в простом свете) и фиг. 17 (в поляризованном свете) хорошо выражен случай взаимодействия в шлаке № 7 плавки № 9 периклаза с жидким шлаком. Шлак «пропитывает» зерно периклаза (в центре снимка), и оно приобретает губкообразную структуру.

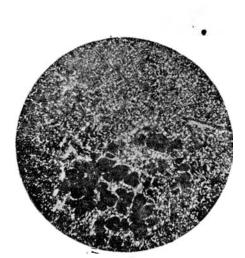
Черный участок в центре разъеденного шлаком зерна периклаза на фиг. 16 состоит, повидимому, из окислов железа, выделившихся при охлаждении шлака из твердого раствора их в периклазе. Такие выделения черных окислов железа внутри периклазовых зерен наблюдались неоднократно в исследованных нами шлаках, причем этот процесс обычно сопровождается просветлением всей остальной части зерна периклаза. Подтверждением нашего предположения является констатированное Roberts a. Mervin (1931) при исследовании ими системы MgO—Fe₂O₃—FeO в атмосфере воздуха явление несмешиваемости при охлаждении в твердых растворах магнезиоферрита в периклазе. Такое же явление наблюдал Н. М. Червинский, получавший нагреванием MgO и Fe₂O₃ в атмосфере воздуха твердый



Фиг. 16. Шлак № 7 плавки № 9. Взят из ковша. Ситовидная структура верна периклаза (в центре снимка), разъеденного шлаком. Свет простой. ×70.



Фиг. 17. То же. Свет поляривов. ×70.



Фиг. 18. Шлак № 6 плавки № 10. Взят перед выпуском металла. Черные зерна периклава. Черные скелетные формы роста шпинели среди основной массы из двухкальциевого силиката. Свет простой. ×80.



Фиг. 19. Шлак из ковща плавки № 10. Светлые кристаллы мервинита. В правой верхней части снимка перекрещивающиеся двойники мервинита. Черное — периклаз и шпинель. Свет поляризов. × 60.

		Плавка № 9								Пл	авкі
	1	2	3	4	5	6	7	1	3	4	5
SiO ₂ TiO ₂ Al ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ FeO MnO MgO Na ₂ O Na ₂ O P ₂ O ₅ H ₂ O ^{110°}	25.96 	21.24 	15.78 10.94 1.15 2.58 9.80 11.62 12.38 35.10	14.70 	14.74 — 11.46 1.15 1.92 8.82 11.15 14.48 36.40 — 0.84	20.40 	23.40 	24.80 	13.60 	13.96 	15.34 7.67 0.75 2.24 10.32 11.08 12.49 39.46 — 1.04
$\frac{\sum_{CaO}}{SiO_2}$	100.77	100.42	100.36 2.22	100.91 2.48			100.40 1.35	100.46 1.55	i	100.65 2.71	100.39

Примечания: 1. Плавка № 9: шлак № 1 взят при расплавлении металла: № 2—
нового шлака; № 4— перед раскислением шлака; № 5— в периој
Плавка № 11: шлак № 1— после расплавления металла
шлака: № 5— в период раскисления шлака (добавка кокса); № 6—
Плавка № 12: шлак № 1— при расплавлении; № 2— в конц
раскислением шлака (добавка кокса); № 5— перед раскислением (добавка кокса); № 6—

раствор MgO.Fe₂O₃ в MgO. При охлаждении из него выделялись черные образования MgO.Fe₂O₃ (Белянкин, 1938).

Установить природу продукта взаимодействия шлака с периклазом, представленного на фиг. 13 и 14, нам не удалось, так как возникшие новообразования трудно распознаваемы и заполняют мельчайшие промежутки между реликтовыми участочками периклазового зерна.

Сходный случай возникновения ситовидной структуры нефелина в результате воздействия на нефелиновое зерно окружающей его массы жидкого стекла описан в работе Д. С. Белянкина и В. В. Лапина (1936).

Фиг. 18 передает характер кристаллизации в шлаке № 6 плавки № 10 черной, непрозрачной шпинели в виде крестообразных скелетов, расположенных среди основной массы двухкальциевого силиката. Черные зерна принадлежат периклазу. Шлак из ковша той же плавки представлен на фиг. 19. На снимке видны крупные (светлые) таблицы мервинита (в правом верхнем углу микрофотографии перекрещивающиеся двойники мервинита). Темные зерна на снимке — это периклаз и розовая шпинель.

Следует отметить, что мервинит наблюдался нами в таких шлаках из ковша, которые были специально закристаллизованы путем медленного охлаждения большой массы шлака, налитой в шлаковню.

На фиг. 20 показано изменение состава силикатных минералов по ходу плавки в зависимости от основности шлака.

Характеристики состава марганцово-железистых монтичеллитов из шлаков, взятых при расплавлении металла, были даны нами выше; с целью выяснения состава монтичеллита, встречающегося в шлаках после раскисления и из ковша, нами был произведен пересчет химического состава шлака № 8 плавки № 12 на минералогический состав. Состав шлака таков: монтичеллита 68.33%, шпинели 18.71%, периклаза 12.81%, 4CaO. P_2O_5 0.15%.

<u>11</u>		Плавка № 12					Ковше- вой	Ковше- вой				
6	7	8к	1.	. 2	3	4	5	6	7	8к	шлак плавки № 10	шлак плавки № 13
28.40 ————————————————————————————————————	— 8.53 Следы 0.63 0.56 2.89 14.84		7.08 2.35 1.22 5.53 21.73 7.16 29.21	2.35 3.94 16.10 14.84 11.10 30.99	15.09 1.63 3.37 14.70 10.56 13.10 26.75	14.73 1.48 2.42 13.65 12.24 14.52 26.07	10.15 11.32 17.25 27.03	13.40 0.97 1.30 8.82 10.56 21.61 27.85	13.06 0.61 0.26 3.92 5.89 28.71 25.66	10.63 0.36 0.69 3.64 5.97 28.96 23.75	0.58 7.14 4.10 2.97 5.31 13.29 15.38 29.09	30.42
00.74 1.44		100.67 1.36		100.47 2,17				Ι .				97.20 1.12

конце периода дефосфорации перед дачей извести и боксита; № 3 — после наведения аскисления шлака (добавки кокса); № — 6 перед выпуском; № 7 — из ковша. В 3 — после наведения нового шлака (боксит + доломит); № 4 — перед раскислением юсле раскисления ванны ферросплавами; № 7 — при выпуске; № 8 — из ковша. вриода дефосфорации; № 3—после наведения нового шлака (боксит + доломит); № 4—перед авка ферросплавов); № 6 — перед выпуском; № 7 — из ковша. нализы произведены в заводской лаборатории.

Состав монтичеллита, сравниваемый с составом такого же минерала из шлака, описанного Penfield a. Forbes (1896) и Hallimond (1921), приведен в табл. 14 (в вес. %).

В заключение петрографического описания исследованных плавок приведем еще составы шпинелей, кристаллизующихся в виде розовых октаэдрических кристаллов в ковшевых шлаках. Поскольку состав этот дается нами только на основе пересчета химического состава на минералогический, он может лишь примерно характеризовать химическую природу шпинелей (табл. 15).

Таким образом в составе этих шпинелей преобладает молекула марганцовой шпинели $MnO \cdot Al_2O_8$.

О РОЛИ МАГНЕЗИИ И ОКИСЛОВ ЖЕЛЕЗА В МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИИ ОСНОВНЫХ МАРТЕНОВСКИХ ШЛАКОВ

В монтичеллитовых шлаках (с отношением CaO : SiO₂ в исследованных нами образцах от 0.90 до 1.42) магнезия, попадающая в шлак частично в виде составной части шихтовых материалов (известняк, боксит) и главным образом вследствие разъедающего действия шлака на магнезитовую наварку пода, ассимилируется жидким шлаковым расплавом и в процессе его кристаллизации активно участвует как в составе силиката (монтичеллит), так и в составе шпинели.

С повышением основности шлака, начиная с периода дефосфорации, появляются уже не известково-магнезиальные силикаты, а чисто известковые — двухкальциевый силикат, или в случаях сильного повышения основности (CaO: SiO₂>2.70) совместно с ним и трехкальциевый силикат. Магнезия в этих случаях уже не может войти в состав силиката, ибо CaO яв-

	Плавка № 9	Плавка № 41	Плавка № 12	Плавка № 10	Плавка № 13
Шлак при расплавле- нии метал- ла	 Монтичеллит ng' = 1.711 np' = 1.677 Шпинель (четырех и шестилучевые скелеты) 	Ортосиликат кальция Монтичеллит Периклаз (n = 2.06) Шпинель (четырехишестилучевые скелеты)	1) Монтичеллит $n_{g'} = 1.710$ $n_{p'} = 1.671$ 2) Ортосиликат кальция (мало) 3) Шпинель (четырех-и	1) Ортосилинат кальция 2) Периклаз (n = 2.13 ± 0.02) 3) Черные непрозрачные образования	_
Шлак периода дефосфорации и «кипения» ван-	1) Ортосиликат кальция 2) Периклав (п от 2.035 до 1.93) 3) Шпинель черная и бурая (четырех- и шестилучевые скелеты)	1) Ортосиликат каль- ция 2) Браунмиллерит 3) Периклав (n = 2.11 до 1.96) 4) Шпинель (четырех- и шестилучевые ске- леты)	шестилучев. скелеты) 1) Ортосиликат каль- ция 2) Периклав (п от 2.08 до 1.90) 3) Шпинель (шестилу- чевые скелеты)	1) Ортосиликат кальция 2) Браунмиллерит 3) Периклаз (n = 2.06) 4) Шпинель (темнобурые верна)	_
Шлак после раскисле- ния	То же (Периклаз имеет n = 1.91 — 1.87)	1) Ортосиликат кальция 2) Шпинель магнезиаль- ная (n = 1.740) 3) Черные непрозрачные образования 4) Стекло в небольшом количестве в тонких промежутках скелетного силиката	1) Монтичеллит $n_g' = 1.697$ $n_p = 1.686$ 2) Периклаз $(n = 1.82 - 1.83)$ 3) Шпинель $(n = 1.754 \pm 0.006)$ 4) Стекло бесцветное $(n = 1.660 \pm 0.002)$	_	_
Шлак из ковша	 4) Ортосиликат кальция 2) Монтичеллит ng' = 1.690 np' = 1.670 3) Периклаз (n = 1.86 — 4.87) 4) Шпинель в виде октаждров с n = 1.79 ± ± 0.01 	1) Ортосиликат каль- ция 2) Мелилит (n _o = 1.658, n _e = 1.653) 62% геленита и 38% окерманита 3) Стекло (см. шлак после раскисления)	1) Монтичеллит $n_g' = 1.671$ $n_p' = 1.654$ 2) Периклаз $(n = 1.82 \pm 0.01)$ 3) Шпинель розовая (октаэдры) $n = 1.762 \pm 0.002$ 4) Черные непроврачные выделения внутри верен периклаза	1) Мервинит $ng'_1 = 1.731$ $np_1 = 1.719$ $+ 2V = 71^\circ$ 2) Монтичеллит $ng'_1 = 1.704$, $np_2 = 1.671$ 3) Периклаз $(n = 2.02 \pm 0.02)$ 4) озовая шпинель (октаэдры) $n = 1.765$	 Монтичеллит пg' = 1.674 пр = 1.657 Ортосилинат кальция (очень мало) Периклаз Розовая шпинель (октаэдры) Черные непрозрачные выделения внутри зерен периклаза

ляется более сильным основанием, чем MgO, и последняя присутствует в свободном состоянии в виде периклаза, частично же входит в состав шпинели.

Химическая роль магнезии, содержащейся в периклазе, несущественна, тогда как влияние зерен периклаза, находящегося в жидком шлаке, на вязкость этого шлака должно быть значительно. К. Endell, G. Heidkamp,

L. Нах (1936), исследуя и текучесть вязкость основных мартеновских шлаков, констатировали, что при охлаждении шлака в нем уже при. 1400—1450° появляются кристаллики и он утрачивает свойства жидкого расплава, а приобретает уже пластические свойства. Нам представляется, что роль таких кристалликов В жидком шлаке, находящемся в мартеновской печи, играют зерна периклаза и обломки магнезитовой наварки пода, не реагирующие со шлаком и в

	Шлак № 8 плавки № 12	Шлак Penfield a. Forbes	Шлак Hallimond
SiO ₂	38.50 — 3.22 24.13 34.15 —	36.78 — 4.75 1.62 21.60 34.31 0.95 —	34.80 0.24 0.27 4.61 13.39 17.65 28.45 0.905 0.055
$\sum_{\substack{n_g \ \dots \dots \ n_p \ \dots \dots}}$	100.00 1.671 1.654 ± 0.002	100.01 1.668 1.651	100.37 1.680 1.663

нем не растворяющиеся (повидимому, происходит лишь частичная ассимиляция периклаза шлаком). Увеличение вязкости основных мартеновских шлаков при обогащении их магнезией в случаях ненормально сильного разъедания шлаком наварки пода общеизвестно. Количество периклаза в нормальных шлаках, по нашим подсчетам, колеблется от 5 до 12%.

Таблица 15

	Плавка № 12—ков- шевой шлак	Плавка №10	Плавка № 1—ков- шевой шлак
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	77.77 —————————————————————————————————	52.5 16.1 31.4 — — — —	75.5 — 24.5 —
$\Sigma \cdots$	100.00	100.00	100.00

В случаях же сильного разъедания шлаком магнезитовой наварки оно достигало в исследованных нами шлаках 22 и даже 34%. Естественно, что присутствие в шлаковом расплаве такого большого количества твердых частиц в виде зерен периклаза и обломков магнезитовой набойки сильно понижает жидкоподвижность шлака. Особенно ярко сказывается это на известных каждому плавильщику-мартеновцу

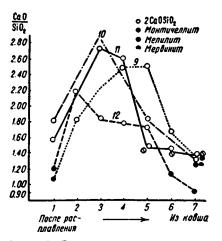
Таблица 14

чаях образования на поверхности шлака крайне вязкого поверхностного слоя шлака, образующегося в моменты весьма интенсивного разъедания шлаком магнезитового пода и откосов (например, случаи так называемого «срыва подины»).

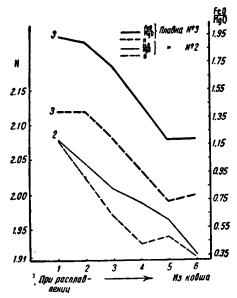
В более кислых шлаках конца плавки (после раскисления и из ковша) магнезия снова может входить в состав монтичеллита (в отдельных случаях—мервинита и мелилита) с параллельным уменьшением количества периклаза или полным его исчезновением. Окись железа, обычно присутствующая в шлаках в незначительном количестве (2—4%, редко выше), входит в состав браунмиллерита (4CaO.Al₂O₃.Fe₂O₃) или двухкальциевого феррита.

Любопытно выясненное нами поведение окислов железа (главным образом FeO) и взаимоотношение их с периклазом. Нами произведено определение светопреломления периклаза в шлаках по ходу плавки в большом количестве образцов. Предельные колебания *п* оказались от 1.745 до 2.12, что, согласно диаграмме Боуэна и Шерера, дает в весовых процентах содер-

жание FeO в виде твердого раствора в периклазе от 2.5 до 78 вес. % или до 67 молек. % (Bowen a. Schairer, 1935).



Фиг. 20. Зависимость между основностью и присутствующим в шлаке силикатом для процесса на шлаках с повышенным содержанием глинозема и магнезни.

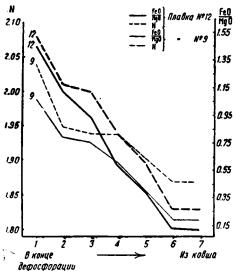


Фиг. 21. Диаграмма зависимости светопреломления периклаза от отношения FeO: MgO в шлаке по ходу плавки для процесса на обычных шлаках.

Так как колебание светопреломления периклаза в большинстве шлаков было закономерным, убывая от начала к концу плавки, и так как параллельно, судя по химическим анализам, шло и закономерное убывание ${\rm FeO}$ в шлаках при довольно постоянном количестве ${\rm Fe_2O_3}$, то естественно было предположить, что основное влияние



Фиг. 22. То же для процесса на шлаках с повышенным содержанием извести.



Фиг. 23. То же для процесса на шлаках с повышенным содержанием глинозема и магнезии.

зывает содержание в нем FeO в виде твердого раствора. Составленные нами диаграммы (фиг. 21—23) зависимости светопреломления периклаза от соотношения общего содержания закиси железа к общему содержанию магнезии в шлаке показывают, что зависимость эта в общем вполне закономерная. Таким образом значительная часть FeO, присутствующая в шлаке, связана с периклазом в виде твердого раствора. Вхождение FeO в периклаз не лишает, повидимому, целиком закись железа активности, ибо в противном случае реакции окисления примесей металла (углерод и др.), идущие в основном за счет кислорода FeO, сильно бы замедлялись.

Однако связывание периклазом значительных количств FeO должно все же влиять неблагоприятно на скорость выгорания углерода и замедлять процесс плавки.

Неполное совпадение кривых, характеризующих указанную выше зависимость, говорит, по нашему мнению, о возможности вхождения в периклаз в виде твердого раствора не только FeO, но и Fe_2O_3 (судя по исследованию ряда авторов в виде $\text{MgO}.\text{Fe}_2\text{O}_3$) и отчасти MnO.

о некоторых моментах петрографического контроля состава шлака

Обычно в условиях производства контроль за ходом плавки осуществляется взятием в отдельные моменты проб металла с определением затем в них содержания С, Мп, Р и других элементов. Производятся также и анализы проб шлака, главным образом на содержание FeO. На некоторых заводах (например, судя по работе Harty (1937), на всех заводах фирмы «Bethlehm Steel Co.») применяется контроль основности шлака с помощью быстрого определения в лаборатории вязкости взятых из печи проб шлака. Применяется контроль состава шлака и по внешнему виду его проб (работы Janitzky (1929), Schlicher (1930), Bach (1931), Леви (1937), П. В. Умрихин и Л. С. Энштейн (1936).

На основании произведенного нами исследования можно также выдвинуть некоторые возможные моменты петрографического контроля над составом основных мартеновских шлаков.

1. Контроль над основностью шлака. Основность шлака является одним из важнейших его свойств, так как недостаточно основные шлаки не обеспечивают надлежащей дефосфорации металла; наоборот, шлаки с повышенной основностью (по нашему исследованию с отношением CaO: SiO, выше 2.70 и при содержании CaO 51—62% и SiO, 18—23%) становятся слишком вязкими, мало активными, что затрудняет ведение плавки, в частности мешает достаточно быстрому окислению углерода.

Уже беглый просмотр шлифа или иммерзионного препарата позволяет примерно судить об основности (соотношение CaO: SiO₂) шлака. Так, наличие в шлаке, взятом при расплавлении металла монтичеллита, свидетельствует о низкой основности этого шлака (в пределах от 0.90 до 1.45) и о необходимости добавки в печь извести.

Наличие в шлаке двухкальциевого силиката указывает на основность шлака от 1.60 до 2.70.

Появление на ряду с двухкальциевым также и трехкальциевого силиката говорит об основности шлака > 2.70.

2. Появление в шлифе заметных количеств минерала, представляющего собой твердый раствор браунмиллерита и двухкальциевого феррита, свидетельствует об основности шлака > 2.40. В небольших количествах этот минерал может быть встречен и при основности шлака > 2.14.

3. По очень большому количеству периклаза в шлифе (свыше 13—15%), даже и без подсчета его содержания, можно говорить о неблагополучии с магнезитовой наваркой пода и откосов (ненормальное разъедание их шлаком).

4. По изменению интенсивности окраски периклаза в шлифах от какойнибудь одной плавки можно грубо судить об относительном изменении

A ...

Наименование или химический состав минерала	CaO : SiO ₂	Для каких шлаков характерен минерал	Для какого периода процесса плавки харак- терен минерал	Константы светопреломления, определенные в данной работе
α-2CaO.SiO ₂ (ларнит) и β-2CaO.SiO ₂	1.6-2.7 (> 2.7 совместно с 3CaO.SiO ₂).	Обычен в шлаках всех процессов	Период дефосфорации и до раскисления; передок и в шлаке после раскисления	$n_{g}=1.737; \ n_{p}=1.716, \ +2$ \lor большой (по вычислению 57°)
γ-2CaO.SiO₂	-	В шлаках с большим содержанием извести (51—62%), вначительным содержанием SiO ₂ (23—31%) и малым содержанием остальных окислов	_	_
()ртосиликат кальция, предположительно со- держащий в твердом растворе известь	То же	Обычен в шлаках всех процессов	То же	По светопреломлению близок к α -2CaO.SiO ₂ , $n_p=1.716$, $n_m=1.748$, n_g-n_p (найденное по диаграмме Болдырева) = 0.047, измеренное = 0.045. Отличается от α -2CaO.SiO ₂ малым $2V=+23^{\circ}48'$.
3CaO.SiO ₂	> 2.70 совмест- но с 2CaO. .SiO ₂	В шлаках с повышен- ным содержанием извести	После наведения основ- ного шлака и до рас- кисления	$n_g=1.722,\; n_p=1.717,\; -2 \mathrm{V}\; \mathrm{очень}\; \mathrm{малый}$
Монтичеллит марганцо- во-желевистый с не- большим содержанием магнезии	0.90—1.50; сов- местно с 2CaO SiO ₂ встре- чается и в бо- лее основных шлаках	В шлаках всех про- цессов	Обычен в более кислых шлаках начала плав- ки (после расплавле- ния металлической шихты); реже в шла- ках после раскисле- ния и из ковша	n_g от 1.704 до 1.718, n_p от 1.669 до 1.677 (светопреломление может вариировать в зависимости от состава и в более широких пределах)
Монтичеллит с незначи- тельным содержанием марганца и железа	То же	То жө	В шлаках после рас- кисления и из ковша	n_g от 1.671 до 1.674, n_p от 1.654 до 1.657 (светопреломление колеблется и в более широких пределах в зависимости от состава)
Мервинит (3CaO.MgO. .2SiO₂)	_	*	В шлаках из ковша	Светопреломление несколько вариирует, повидимому, из-за непостоянства состава

Мелилит	_	При плавках на шла- ках с повышенным содержанием глино- вема	В конце плавки после раскисления и из ков- ша как редкость вы- деляется в случаях сильного разъедания шлаком шамотного кирпича в ковше	Светопреломление меняется в вависимости от соотношения в минерале молекул геленита (2CaO. Al $_2$ O $_3$. SiO $_2$) и окерманита (2CaO.MgO2SiO $_2$)
Браунмиллерит и двух- кальциевый феррит— взаимные твердые рас- творы	> 2.4 (в неболь- ших количе- ствах выде- ляется из ме- нее основных шлаков)	В шлаках всех про- цессов	После периода дефосфорации и до раскисления	$n_g = 2.08 - 2.13$ и выше в зависимости от содержания в твердом растворе 2CaO.Fe ₂ O ₃
Феррит кальция	<u> </u>	_	В участках шлака, обогащенных известью вследствие неполного растворения комочков извести	-
CaO	> 2.70	В шлаках с повышен- ным содержанием извести	После наведения основ- ного шлака и до рас- кисления	n = 1.83 - 1.84
Шпинель сложного и непостоянного состава (Fe, Mn, Mg)О(Fe, Mn, Al, Cr)₂О₃ и иногда содержащая СаО. Сюда же отнесится магнетит		В шлаках всех про- цессов	Во все периоды плавки, но реже в шлаках после раскисления	В отдельных случаях в просвечивающих зернах определено п от 2.16 до 2.19, но, несомненно, светопреломление колеблется в более широких пределах в вависимости от состава
Марганцовая шпинель состава (Мп, Fe, Mg)O.(Al, Ife, Cr) ₂ O ₃		В шлаках обычного процесса и в шлаках с повышенным содержанием глиновема	В шлаках после раскис- ления и из ковша	n = 1.76 — 1.79; светопреломление меняется в широких пределах в зависимости от состава
Стокло силикатное	_	Главным образом в шлаках с повышенным содержанием глинозема	В шлаках после раскис- ления (встречается редко)	Светопреломление непостоянно
4CaO.P ₂ O ₅			_	Микроскопией не обнаружены; присутствие устанавливается по химическому анализу
g CaS	_	_	_	, Johnson and Market Street

содержания закиси железа по ходу процесса данной плавки. Более точное представление об этом может дать определение показателей светопреломления периклаза (фиг. 21—23).

 Появление в шлаке из ковша минералов, подобных мелилиту, может свидетельствовать о разъедающем действии шлака на шамотовую футеровку ковша.

Указанные выше некоторые моменты контроля следует рассматривать лишь как первое приближение к возможности петрографического контроля основных мартеновских шлаков. В этом вопросе требуется дальнейшая исследовательская работа с учетом при этом производственных особенностей мартеновского процесса.

обобщение и выводы

Результаты петрографического исследования сведены в две таблицы, из которых табл. 16 дает представление о всех встреченных нами минералах в шлаках по ходу плавки для различных вариаций основного мартеновского процесса. В таблице указано, для какого типа шлаков и какого момента плавки характерен каждый минерал. В табл. 17 дана сводка того, какие именно минералы выделяются в шлаках каждого из трех главных моментов плавки: 1) при расплавлении металла, 2) в период дефосфорации и «кипения» ванны и 3) в период после раскисления ванны и из ковша.

Вкратце изменения в минералогическом составе, опуская отдельные детали, можно характеризовать следующим образом.

- 1. В период расплавления металла характерны шлаки с невысокой основностью (CaO: SiO_2 от 0.90 до 1.50). В них выделяется монтичеллит, содержащий большое количество MnO и FeO, в значительной степени замещающих в минерале магнезию. Второй фазой, играющей существенную роль, является минерал, содержащий такие окислы, как FeO, MnO, MgO, Fe₂O₃, Mn₂O₃, Cr₂O₃. Нередко в нем также содержится в сравнительно больших количествах известь. Минерал этот должен быть отнесен, повидимому, к типу шпинелей сложного и непостоянного состава.
- 2. В период дефосфорации и «кипения» ванны в связи с возрастанием основности шлака вместо монтичеллита в шлаке присутствует ортосиликат кальция. На ряду с обычной а-формой этого минерала (ларнит) во многих случаях констатировано появление новой разновидности ортосиликата кальция со светопреломлением, близким к таковому у а-2CaO.SiO₂, с более высоким, чем у последнего, двупреломлением. Характерпой особенностью, по которой можно отличить в шлифе эту разновидность ортосиликата кальция от ларнита, является малый угол оптических осей [+23°48′, а у ларнита +2V большой (по вычислению) 57°]. Предположительно мы принимаем этот минерал за ортосиликат кальция, содержащий в твердом растворе свободную известь. В шлаках этого периода магнезия, отсутствующая в составе силиката, содержится частью в свободном виде (периклаз), частью входит в состав шпинели сложного и непостоянного состава.
- 3. Более основные шлаки (CaO:SiO₂>1.6), взятые при расплавлении, подобны только что описанным шлакам периода дефосфорации и «кипения» или же являются переходным типом, содержа одновременно оба силиката монтичеллит и двухкальциевый силикат.
- 4. В шлаках периода дефосфорации и «кинения» с повышением их основности (CaO : $\mathrm{SiO}_2 > 2.40$ и частично в шлаках с CaO : $\mathrm{SiO}_2 > 2.14$) известь, избыточная против потребной для образования фосфата кальция, CaS и ортосиликата кальция, связывается в минерал, представляющий собой твердый раство р браунмиллерита (4CaO.Al $_2$ O $_3$.Fe $_2$ O $_3$) и двухкальциевого феррита.
- 5. При дальнейшем повышении основности (CaO : SiO₂>2.70) в шлаках этого периода на ряду с двухкальциевым силикатом появляется трехкальциевый силикат и в некоторых случаях свободная известь.

При	расплавлении				
	шихты				

Период дефосфорации и «кипения» металлической Ванны

После периода раскисления и из ковша

1) Монтичеллит марганцово -железистый (с малым содержанием магневии). Монтичеллитовые шлаки в куске обычно имеют радиальнолучистое строение

Двухкальцие-

силикат

случаях, когда в шихту

было дано достаточное

количество извести и

она успела прореагиро-

вать со шлаком). Иногда

присутствует совместно с монтичеллитом

ного и непостоянного

состава: (Fe, Mn, Mg)О.

.(Fe, Mn, Al, $Cr)_2O_3$.

Возможно также вхож-

пение в состав этого

минерала извести. Обыч-

свечивающих бурых пести- и четырехлучевых скелетов. Сюда же относится магнетит

4) Периклаз—в мон-

тичеллитовых шлаках

встречается редко и в небольших количествах;

в шлаках с двухкаль-

циевым силикатом обы-

чен. Обладает макси-

мальным светопрелом-

лением и наибольшим

сравнению с последую-

FeO

В

по

содержанием

кристаллизуется

виде характерных черных или слабо про-

слож-

3) Шпинели

2)

вый

- 1) Двухкальциевый силикат:
 - а) обычны с-и β-формы с большим углом оптических осей
 - б) Также обычна встречающаяся самостоятельно и совместно с а-2СаО. .SiO2 другая форма ортосиликата кальция, близкая к α-2CaO.SiO₂ светопреломлению, но отличающаяся от него малым углом оптических осей (возможно, что это кальция, ортосиликат содержащий в твердом растворе известь)

в) В отдельных случаях -γ-2CaO.SiO₂ совместно ċβ-2CaO.SiO₂ (как реперехода - Bвультат формы в ү-форму при охлаждении шлака, что сопровождается рассыпанием шлака в порошок)

- 2) Трехкальциевый силикат выделяется совместно с 2CaO.SiO₂ в шлаках, богатых известью
- Периклаз постоянно присутствует в шлаках. В шлак попадает при разъедании шлаком наварки и откосов пода, а не кристаллизуется из расплава. Светопреломление и содержание в нем FeO постепенно падают по мере изменения состава шлака к концу плавки
- 4) Шпинель сложного и непостоянного состава. Кристаллизуется обычно в виде весьма мелких дендритных образований, форма которых часто трудно различима вследствие основной массы шлака, переполненной этим минералом. образует округлые, очень мелкие буроватые верна или четырех -, шести- и восьмилучевые скелетные формы роста

Монтичеллит, близкий к нормальному составу (CaO.MgO.SiO₂) содержащий небольшое количество FeO w MnO

- Монтичеллит марганцово -железистый (в шлаках с пониженной основностью, но сохраняющих к концу плавки значительное количество МпО и FeO)
- Двухкальциевый силикат-обычен

малой прозрачности

4) Мервинит (3СаО. $.MgO.2SiO_2)$ — главным образом в шлаках из ковша, иногда совместно с монтичеллитом или двухкальциевым силикатом. Состав мервинита, повидимому, не вполне постоянен

щими шлаками данной плавки

твердом растворе

				
При расплавлении шихты	Период дефосфорации и «ки- пения» металлической ванны	После периода рас- кисления и из ковша		
Примечание. Шла- ки этого периода могут быть разделены на два типа: 1) монтичеллито- вые и 2) содержащие двухкальциевый сили- кат. Существуют и пе- реходные типы шлаков с одновременным при- сутствием обоих мине- ралов	5) Браунмиллерит и двухкальциевый фер- рит— взаимные твердые растворы	5) Мелилит (изоморфная смесь геленита (2CaO.Al ₂ O ₃ .SiO ₂) и окерманита (2CaO.MgO.2SiO ₂) — редок. Наблюдался совместно с 2CaO.SiO ₂ в шлаках с повышенным содержанием Al ₂ O ₃ и MgO, а также как исключение, в шлаках из ковша в случае сильного разъедания шлаком шамотовой фу		
	6) Двухнальциевый феррит— нак результат взаимодействия со шланом забрасываемой в печь извести	теровки ковша 6) Периклая с наи- меньшим светопреломле- нием и содержанием FeO в твердом растворе по сравнению с более ран- ними шлаками данной		
	7) Свободная из- весть— в шлаках с повы- шенной основностью	плавки 7) Шпинель мар- ганцовая и маг- невиальная, неред- ка и обычно хорошо за- кристаллизована в шла- ках из ковша со значи- тельным содержанием Al ₂ O ₃ , MgO и MnO		
		8) Стекло силикат- ное—редко (в более бо- гатых SiO ₂ и Al ₂ O ₃ шла- ках)		

Примечание. В каждом разделе таблицы указаны все минералы, встреченные в ряде плавок для шлаков данного периода процесса плавки.

6. В шлаках после раскисления в связи с попижением их основности может снова появляться монтичеллит, или близкий по составу к нормальному (CaO.MgO.SiO₂), или же иногда маргапцово-железистый (последний случай может свидетельствовать о недостаточно полном раскислении шлака и металла к концу плавки).

В ряде шлаков из ковша, закристаллизованных путем медленного охлаждения в большой массе, наблюдалось образование мервинита.

В специальных случаях при плавках на шлаках с повышенным содержанием магнезии и глинозема мы наблюдали следующие комбинации минералов: 1) монтичеллит и двухкальциевый силикат, 2) монтичеллит и мервинит, 3) двухкальциевый силикат и мелилит, 4) только монтичеллит.

- 7. В случаях, когда магнезия в шлаках после раскисления и из ковша входит в основном в состав силиката (монтичеллит, близкий по составу к нормальному), периклаз в шлаке отсутствует или содержится в незначительных количествах. В шлаках этого периода, содержащих только двухкальциевый силикат или двухкальциевый силикат в комбинации с другими минералами (монтичеллит, мелилит, мервинит), присутствует также периклаз.
- 8. В шлаках после расплавления и особенно из ковша часто присутствует марганцовая шпинель, кристаллизующаяся в виде октаэдров розового и красноватого цвета. В состав ее в основном входит молекула MnO . Al₂O₃,

а также MnO.Fe₂O₃, MnO.Cr₂O₃, FeO.Cr₂O₃, MgO.Al₂O₃. В шлаках этого периода, обогащенных глиноземом и магнезией, констатировано появление скелетных форм шпинели, судя по светопреломлению, близкой по составу к магнезиальной шпинели (MgO.Al₂O₃).

9. Присутствующий в шлаках периклаз не является продуктом кристаллизации из шлакового расплава, а попадает в шлак из магнезитовой наварки пода и откосов в результате воздействия на них шлака. Количество периклаза по подсчету в шлифах колеблется от 4 до 12%, но в случаях усиленного разъедания шлаком пода и откосов достигает 22 и даже 34% (объемных). Шлак лить частично ассимилирует периклаз и, главным образом, лишь оплавляет периклазовые зерна, и иногда сильно разъедает их (см. выше случай возникновения губкообразного периклаза). Присутствие в жидком шлаковом расплаве зерен периклаза и оплавленных обломков магнезитовой наварки уменьшает жидкоподвижность шлака; увеличивает его вязкость, особенно в случаях ненормально сильного разъедания шлаком магнезитовой наварки («срыв подины»).

10. Исследование показало, что периклаз вбирает в свой состав из шлака в виде твердого раствора, главным образом, закись железа (от 2.5 до 75 вес. %) и частично, повидимому, Fe_2O_3 (в виде MgO. Fe_2O_3) и MnO.

Установлена (фиг. 21—24) довольно хорошо во многих случаях выраженная зависимость между светопреломлением (и окраской) периклаза и величиной, характеризующей отношение общего содержания в шлаке FeO к общему содержанию MgO. С уменьшением указанного отношения довольно закономерно уменьшается и светопреломление периклаза (а окраска его просветляется от красно-бурой через бурую к светложелтой).

11. На основании произведенного исследования установлены некоторые возможные моменты петрографического контроля над колебаниями в составе шлака по ходу плавки: 1) контроль за одним из важнейших свойств <u>ш</u>лака его основностью, который может осуществляться уже в результате беглого просмотра прозрачных шлифов с определением природы присутствующего силикатного минерала (монтичеллит, двухкальциевый силикат, трехкальциевый силикат и т. д., см. текст и таблицы), а также констатированием наличия или отсутствия минералов типа браунмиллерита и двухкальциевого феррита; 2) возможность контролировать по количеству находящегося в шлаке периклаза разъедающее действие шлака на наварку пода и откосов; 3) возможность суждения: грубо — по окраске периклаза (с учетом его относительных количеств) и точнее — по показателям его светопреломления, об относительном изменении общего содержания в шлаке закиси железа по ходу плавки. Вопрос о возможности применения петрографического метода контроля над шлаком требует специальной проработки с учетом производственных условий выплавки стали.

В заключение выражаю благодарность Д. С. Белянкину за ряд ценных указаний по настоящей работе.

ЛИТЕРАТУРА

Белянкин Д. С. Тр. Петр. инст. Акад. Наук, 1938, в. 13. Белянкин Д. С. и Корчемкин Л. И. Об одном уральском мартеновском шлаке и о кристаллизации в нем минерала мервинита. Тр. Петр. инст. Акад. Наук, 1938, в. 12, 203—212.

Белянкин Д. С. и Лапин В. В. Некоторые явления кристаллизации в нефе-

линовых стеклах. Тр. Петр. инст. Акад. Наук, 1936, в. 9, 3—21. Белянкин Д. С. и Шумило И. М. О минералогическом составе одного марганцового шлака. Тр. Петр. инст. Акад. Наук, 1938, в. 13., 241—246.

марганцового шлака. Тр. петр. инст. Акад. Паук, 1936, В. 13., И нь ш а к о в. Сталь, 1935, № 5. К а р на у х о в М. М. Металлургия стали, ч. 2. Леви С. А. Теория и практика металлургии, 1937, № 10, 18—19. Умрихин П. В. и Эпштейн Л. С. Металлург № 10, 1936, 3—20. В a in b r i d ge F. Stahl u. Eisen. 1921, № 39, стр. 1380—1381. В a с h R.: Stahl u. Eisen, 1931, № 11, 317—324, № 12, 351—360. Bowen a. Schairer. Amer. Journ. Sci., 1935, 5, 150-217.

З Труды ИГЕН, вып. 20

Busz a. Rüsberg F. N. Cbl. I. Min., 1913, 628. Colclough T. Iron a. Coal Tr. Review, 1936, N 3579, 563-565; N 3580, 608-611; № 3586, 900.

Journ Iron a. Steel Inst., 1936, II, 547-587.

Endell K., Heidkamp G. a. Hax L. Archiv f. d. Eisenhüttenwesen, 1936, IX, 85-90.
Ferguson J. M. Journ. of the West of Scotland Iron a. Steel Institute (Glasgow),

1934, November, vol. XLII, part II. Hallimond A. F. Min. Mag., 1921, 19, 194. Herty C. Iron Age, 1937, 17, VI, 46—50.

Janitzky E. Blast Furnace a. Steel plant, 1929, № 11, 1642-1647.

Mac-Caffery a Schapio. Amer. Inst. Min. a Metall. Eng. Techn. Publ., 1931, № 383, 1—68. Penfield P.a. Forbes E. H. Z. f. Krist., 1896, 26, 148.

Roberts a. Merwin. Amer. Journ. Sci., 1931, 145—157.

Schleicher S. Arch. f. d. Eisenhüttenwesen, 1930, XI, 239—244.

Schneiderhöhn H. Stahl u. Eisen, 1929, № 11, 345—353.

Singewald. Z. f. prakt. Geol., 1937, H. I, 1—5.

Stead J. E. a. Ridsdale C. H. Journ. Iron. a. Steel Inst., 1887, № 1, 222—231. Vog t Die silikatschmelzlösungen mit besonderer Rücksicht auf die Mineralbildung und Schmelzpunkterniedrigung. Kristiania, 1903—1904. Wilson F. Engineering, 1920, vol. 109, 14 May, 661—663.

V. V. LAPIN

A PETROGRAPHICAL STUDY OF BASIC OPEN-HEARTH FURNACE SLAGS ACCORDING TO THE COURSE OF METAL SMELTING

SUMMARY

The paper presents the results of a microscopic and chemical study of seventy five speciments of basic open-hearth furnace slags taken from thirteen smeltings.

A separate discussion is presented of the behaviour of magnesia and its relationship with ferrous oxide, as well as of the relation between the content of magnesia (periclase) in the slag and its viscosity. A number of special moments for a possible control of the smelting of the metal is established, which s attained by the method of a petrographical analysis of the slag.

ТРУДЫ ИНСТИТУТА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ НАУК

ВЫПУСК 20 ПЕТРОГРАФИЧЕСКАЯ СЕРИЯ (№ 6)

Главный ред. акад. Ф. Ю. Левинсон-Лессинг

Отв. ред. Д. С. Белянкин

в. в. лапин к минералогии томасовских шлаков

ВВЕДЕНИЕ

Со времени введения томасовского процесса производства стали (1878) появилось значительное количество исследований, посвященных выяснению состава шлаков этого процесса.

По количеству этих работ томасовские шлаки находились, может быть, в более благоприятном положении по сравнению с металлургическими шлаками других процессов, что в значительной мере обусловлено практическим значением томасовских шлаков как удобрительного материала для сельского хозяйства.

Однако в части выяснения минералогического состава этих шлаков и установления природы выделяющихся в них минералов вопрос и по настоящее время является далеко не вполне освещенным.

Объяснение этому в значительной мере следует искать в малой изученности тройной системы ${\rm CaO} - {\rm P_2O_5} - {\rm SiO_2}$, что при наличии, повидимому, в этой системе ряда твердых растворов и смешанных кристаллов между известью и фосфатами кальция и между последними и силикофосфатами крайне затрудняет установление точного состава входящих в томасовский шлак минералов.

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Мы песколько подробнее остановимся на работах по минералогии томасшлаков и по изучению равновесия в двойной и тройной системах, относящихся к томасовским шлакам, и лишь вкратце коснемся остальных исследований, относящихся к изучению томасшлаков.

Вскоре после введения томасовского процесса в течение 4 лет (1883—1887) появилось пять работ, посвященных минералогии томасшлаков. Так, Carnot a. Richard в 1883 г. выделили с помощью магнита из томасшлака минерал в виде голубых кристаллов ромбической системы. По апализу авторы приписывают ему формулу: $8(\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8) + \text{Ca}_1\text{FeAl}_2\text{Si}_8\text{O}_{32}$, или после пересчета FeO и Al_2O_3 на CaO получается: $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 + \text{Ca}_2\text{SiO}_4$. Впоследствии этот минерал получил название силикокарнотита.

В том же году Hilgenstock (1883) описал другой минерал, выделенный им из томасшлака, по анализу оказавшийся четырехкальциевым фосфатом, впоследствии названным гильгенштокитом.

В следующем году (1884) Groddeck u. Brockmann исследовали два минерала из томасшлака:

1. Голубые кристаллы ромбической системы. В приведенном анализе этого минерала содержание SiO_2 не указывается; соотношение $CaO: P_2O_5$ равно 4:1; повидимому, это был минерал, открытый в 1883 г. Carnot a. Richard, но из-за недостатка материала и его загрязненности примесями (6% FeO и 3% MnO) Groddeck u. Brockmann не удалось установить точно его химический состав.

3*

2. Коричневый минерал, по анализу оказавшийся фосфатом кальция с соотношением ${\rm CaO:P_2O_5}$ около 4:1, что отвечает открытому в 1883 г. Hilgenstock тетрафосфату кальция.

В 1887 г. Stead a. Ridsdale дали анализ четырех томасшлаков и ряда выделенных из них минералов, а именно: 1) четырехкальциевого фосфата, тильгенштокита, 2) голубого минерала ромбической системы, описанного ранее Carnot a. Richard и Groddeck u. Brockmann. Авторы представляют его состав в виде $4{
m CaO.P_2O_5}$ 75.12%, ${
m CaO.SiO_2}$ 20.86% и остальноепримеси CaS и свободных окислов CaO, MgO, MnO, Fe₂O₃, Al₂O₃ и др., 3) гексагональные игольчатые кристаллы лимонно-желтого цвета, впервые открытые авторами в томасшлаке. Пересчитывая химический анализ, авторы представляют состав этого минерала в таком виде: 4CaO.P₂O₅ 86.13%, силикат железа 8.55%, MgO.SiO₂ 0.78%, 2MgO. P_2O_5 1. 34%, свободные окислы 1.69%, СаЅ 1.03%. Впоследствии этот минерал получил название стэдита. Автор проанализировал еще три разновидности минералов, представляющих собой в основном или соединения окислов типа магнетита или сочетания в различных пропорциях соединений типа ферритов кальция (по авторам, 3СаО. Fe₂O₃) и алюминатов кальпия (CaO.Al_aO_a).

В том же 1887 г. Bücking u. Linck путем разделения тяжелыми жидкостями удалось выделить ряд минералов из томасшлака, а именно:

1. Минерал в виде гексагональных призм, которому авторы придают также формулу: $4\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8+\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ (стэдит).

2. Голубой минерал, которому авторы приписывают состав $4\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8+3\text{Ca}_3\text{SiO}_5$.

Интересно, что вопреки выводам указанных выше исследователей Bücking u. Linck на основании, как они указывают, очень хорошо согласующихся данных по измерению углов на трех кристаллах и по их оптическим свойствам, относят этот минерал не к ромбической, а к моноклинной системе.

3. Табличатые кристаллы 4СаО.Р₂О₅.

4. Кубические коричневые кристаллы (анализ не производился).

В работе Hilgenstock, относящейся к 1887 г., автор высказывает мнение о том, что кремнекислота, входящая в состав силикофосфата (силикокарнотита), является примесью и не должна вводиться в формулу минерала, являющегося, таким образом, не силикофосфатом, а фосфатом кальция.

В 1908 г. появилось небольшое предварительное сообщение Kroll об

открытом им новом минерале в томасовском шлаке.

Позднее, в 1911 г., этот же автор более подробно характеризует указанный новый минерал, называя его томаситом. Кристаллизуется томасит в виде игольчатых кристаллов, причем очень характерны для него гексагональные пирамиды. На основании химического анализа состав томасита таков: $3(6\text{CaO}.P_2\text{O}_5)$; $2(2\text{FeO}.\text{SiO}_2)$; CaO, MnO, Fe_2O_3 ; после упрощения автор изображает этот состав в таком виде: $6\text{CaO}.P_2\text{O}_5$, $2\text{FeO}.\text{SiO}_2$, или, замещая железо известью, автор получает формулу $3\text{CaO}.P_2\text{O}_5$. $3\text{CaO}.2\text{CaO}.\text{SiO}_2$.

В 1912 г. Steinweg выделил из томасовского шлака голубой минерал состава $5\text{CaO.P}_2\text{O}_5.\text{SiO}_2$ (силикокарнотит). Анализ шлаков показал, что главные составные части томасшлака, — это $4\text{CaO.P}_2\text{O}_5$ и $5\text{CaO.P}_2\text{O}_5.\text{SiO}_2$. Автор указывает, что при медленном охлаждении ортосиликат силикофосфата переходит в метасиликат с освобождением извести.

Еще ранее (1910 г.) Blome путем специальных опытов показал, что соединение, отвечающее формуле ($(CaO)_4P_2O_5.(CaO)_2SiO_2$, при медленном охлаждении до 1400° разлагается с образованием свободной CaO и соединения ($(CaO)_4P_2O_5.(CaO)SiO_2$), отвечающего силикокарнотиту томасовского шлака.

В 1921 г. Desch в своей работе по физико-химии основных шлаков указывает на недостаточную изученность фосфатов и силикофосфатов кальция, входящих в состав томасшлака, причем высказывает предположение,

что известь может замещаться в указанных соединениях окислами железа

и других металлов.

В 1928 и 1929 гг. Schneiderhöhn опубликовал две работы, излагающие результат исследования автором минералогического состава и растворимости в лимопной кислоте двух томасовских шлаков, полученных без добавки и с добавкой в конвертер кварцевого песка; применялась различная скорость охлаждения шлаков. Химическим способом автор выделил и проанализировал три составные части шлака: силикокарнотит, гильгенштокит и кристаллические окислы Ca, Mg, Fe," Fe'" Al. Разделение минералов, как указывает сам автор и как видно из анализов, не удалось провести достаточно полно. Автор впервые дает приблизительные величины светопреломления для силикокарнотита (п около 1.66; двупреломления, как у кварца) и гильгенштокита (п почти равно 1.6517).

Тот же автор в 1932 г. произвел оптическое исследование фосфатов кальция, синтезированных Trömel. Приводятся константы светопреломления и оптическая характеристика для $CaO.P_2O_5$; $\alpha-2CaO.P_2O_5$; $\beta-2CaO.P_2O_5$;

 α -3CaO.P₂O₅; β -3CaO.P₂O₅; 4CaO.P₂O₅.

Из более ранних работ по изучению систем CaO—P₂O₅ и CaO—P₂O₅—SiO₂ и занимавшихся выяснением природы выделяющихся в них минералов, кроме упомянутой выше работы Blome, укажем еще на появившееся в 1913 г. исследование Nielsen, изучавшего путем получения кривых цагревация и охлаждения часть системы $3CaO.P_2O_5 - SiO_2$.

Позднее, в 1922 г., Dieckmann u. Houndremont исследовали ряд полученпых ими фосфатов и силикофосфатов кальция и определили для них температуры плавления, растворимость в лимонной кислоте и удельные веса.

В 1932 г. Bredig, Franck u. Füldner произвели рентгеновское исследование фаз, получающихся в системе Ca₃P₂O₈ — CaO, и дали двойную диаграмму равновесия в этой системе.

В том же году Franck u. Füldner (1932), производя работу по восстановимости фосфата кальция, нашли, что 3CaO. P_2O_5 способен при 1420° принимать в свою решетку 13.5 \pm 1.5% CaO.

В 1932 г. появилось исследование системы СаО — Р₂О₅, произведенное Trömel, работу которого мы уже упоминали. При исследовании автор применил методику кривых нагревания и охлаждения, микроскопию и рентген.

Наконец, упомянем еще об исследовании Bredig, Franck u. Füldner, появившемся в том же 1932 г. и посвященном рентгеновскому исследованию минералов апатитовой группы, а также изучению превращения а 👄 β-3CaO.P₂O₅.

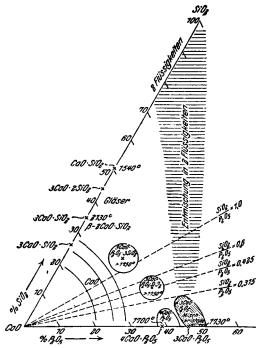
В следующем 1933 г. Körber u. Trömel предприняли исследование части тройной системы $CaO - P_2O_5 - SiO_2$ и дали диаграмму равновесия в этой части системы, изображенную на фиг. 1. Обнаружены два тройных соединения: 5СаО.Р. О. SiO. (соответствующее силикокарнотиту томасшлаков) и 9СаО.Р₂О₅. 3SiO₂. Соединения, отвечающие таким минералам томасшлаков, как стэдит и томасит, в системе не обнаружены. Установлено наличие смешанных кристаллов для α -3CaO. P_2O_5 (см. диаграмму). Это соединение при высоких температурах имеет значительную область устойчивости, в отличие от тетрафосфата (4СаО.Р₂О₅), который уже при незначительных добавках кремнекислоты переходит в 5CaO . P₂O₅ . SiO₂ . Установлена несмесимость в области, идущей от поля α -3CaO . $\bar{P}_2\bar{O}_5$ и поднимающейся к вершине SiO, треугольника к полю несмесимости в двойной системе CaO — SiO, (см. диаграмму).

Как указывают сами авторы, их исследование тройной системы во многих частях носит предварительный характер и требует дальнейшего изучения.

Bernhard u. Wentrup произвели в 1933 г. термическое исследование фосфатов, содержащих известь и кремнезем, и нанесли полученные ими температуры плавления ряда смесей на тройную диаграмму $CaO - P_2O_5 - SiO_2$.

Можно еще указать на работу Wentrup, произведенную в 1935 г. и касающуюся исследования части системы $Fe_2O_3-P_2O_5$ в области от 30 до 50.6% Fe и системы $FeO-P_2O_5$ в части от 46.9 до 59.8% Fe. В конечных томасшлаках фосфаты железа не констатировались, но, по мнению металлургов (Карнаухов, 1933), в томасовском конвертере при совместном окислении P, Fe образуется $3FeO.P_2O_5$, который затем при воздействии извести переходит в $4CaO.P_2O_5$.

Наконец, следует еще указать на работу акад. Брицке и Веселковского (1937) по вопросу о термических свойствах 3CaO.P₂O₅. Авторы обнаружили



Фиг. 1. Диаграмма равновесия в части тройной системы ${\rm CaO-P_2O_5-SiO_2}$ по Körber u. Trömel.

при $1100 \pm 10^{\circ}$ точку полиморфного превращения α - в β -модификацию этого соединения.

Вопросом растворимости минералов томасшлака занимался ряд исследователей, из которых назовем Forster (1892), Osann (1904), Blome (1910), Bainbridge, (1920–1921), Stead a. Jackson (1921), Dickmann u. Houdremont (1922), Dunckel (1927), Süllwald (1928) u. Schneiderhöhn (1931).

В результате этих работ выяснилось, что добавка кремнекислоты (песка) в шлак увеличивает его растворимость вследствие образования соединения $5\text{CaO.P}_2\text{O}_5.\text{SiO}_2$, почти целиком растворимого в 2% лимонной кислоте. Добавка CaF_2 , напротив того, понижает растворимость шлака в виду образования труднорастворимого фторапатита.

Из остальных работ по изучению томасшлаков следует указать на работы Mathesius (1886) и. Hilgenstock (1886) по вопросу о восстановимости четырехкаль-

циевого фосфата в процессе выплавки стали. Hilgenstock в работе, относящейся к 1886 г., указывал на неодпородность химического состава шлака в верхних и средних его частях. В журнале «Stahl u. Eisen» за 1909 г. приводится сообщение об экспериментальном исследовании реакций, протекающих при процессе томасовской плавки, произведенном Wüst u. Laval. Разбору реакций, протекающих при образовании томасшлака, отведено также место в работе Sillars (1921). Влияние основности томасшлака на качество стали исследовалось Blum (1921), причем автор считает, что наилучшие результаты должны получаться при избытке CaO в 4% против потребного на образование соединений 4CaO . P_2O_5 и 5CaO . P_2O_5 . SiO₂.

Шпейзман (1937) изучил вязкость, теплосодержание, температуры плавления, удельные веса 20 синтетических фосфористых шлаков в системе CaO — P_2O_6 — SiO_2 — FeO при постоянном содержании в них FeO \sim 12% и переменных количествах CaO (от 34.2 до 48.92%), SiO_2 (от 19.04 до 44.00%) и P_2O_5 (от 5 до 24.00%).

Наконец, упомянем еще о работах, целиком или частично дающих обзор исследований по томасшлакам и томасовскому процессу. Сюда относятся работы Carnot (1895), обзор в «Stahl u. Eisen» за 1909 г., Kroll (1911), Dittler (1918), Dafert (1918), Лихарева (1930), Karbord (1938—46), Карнаухова (1933).

В заключение литературного обзора опубликованных работ по томасовским шлакам следует отметить следующее.

- 1. Полное отсутствие в русской литературе работ по минералогии томасовских шлаков (несмотря на то, что томасовский процесс существует в России уже с 1881 г.).
- 2. Ряд иностранных работ, имеющихся по минералогии томасовских шлаков, не дает полной характеристики шлаковых минералов, причем совершенно не изучены оптические константы и, в частности, светопреломление силикофосфатов.
- 3. Далеко не полно изучена плаковая система $CaO P_2O_5 SiO_2$, которая в применении к томасшлакам усложняется еще наличнем в них значительных количеств окислов желева и марганца.

Целью настоящего исследования является более полное освещение химии и минералогии томасовских шлаков и, в частности, установление оптических констант для шлаковых минералов.

исследование керченских томасовских шлаков

Всего исследовано нами 30 образцов томасовских шлаков, собранных на Керченском заводе.

Емкость конвертеров в Керчи 20—22 т (в переводе на готовую сталь). Конвертер футеруется доломитом, смешанным с каменноугольной смолой.



Фиг. 2. Шлаковые блоки около томасовской мельницы.

В нагретый конвертер забрасывается известь и заливается жидкий чугун, после чего пускается дутье. К концу плавки в конвертер забрасывается кварцевый песок (1—2% от веса шихты) и снова производится продувка, затем дается ферромарганец для раскисления стали, и металл и шлак выпускаются из конвертера. Продолжительность плавки около 20 мин. Количество шлака около 18% от веса металла. Шлак выливается в специальные железные кадушки; последние отвозятся к шлаковой мельнице и выгружаются около нее. В процессе медленного охлаждения таких шлаковых блоков они часто рассыпаются на куски; при долгом лежании на воздухе шлак иногда рассыпается в мелкий кристаллический порошок. На фиг. 2 показаны шлаковые блоки, лежащие около шлаковой мельницы.

	Bec.		Силико	фосфаты			Нефелин			2CaO·	Шпинель
	%	Эквив.	2CaO·SiO ₂	3CaO·P ₂ O ₅	CaS	CaO·TiO ₂	Na ₂ O·Al ₂ O ₃ · ·2SiO ₂	Ca(OH) ₂	CaCO ₃	·Fe ₂ O ₃	(Mg, Mn)O· ·(Fe, Mn, Al) ₂ O ₃
SiO ₂	4.85	0.0808	0.0754	_	_	_		_	_	_	_
TiO ₂	0.02	0.0002	_	-		0.0002		_		_	
Al ₂ O ₃	0.84	0.0082	_	_	- 1	_	0.0027	'	_		0.0055
Fe ₂ O ₃	24.92	0.1558	-	_	- 1	-	-	-		0.0739	0.0819
FeO	Нет	_		_	_ ,	-	_	-		<i>'</i> –	
MnO	5.86	0,0825	_	_	-	_	_	-	-	_ `	0.0825
CaO	42.35	0.7562	0.1508	0.3174	0.0105	0.0002	-	0.1133	0.0161	0.1479	_
MgO	2.95	0.0737	_		_	_	-		_	<u> </u>	0.0737
P_2O_5	14.83	0.1044	_	0.1044		_	-	_	-	_	
V_2O_5	0.26	0.0014		0.0014	-	- !	_		_	-	_
K ₂ O	0.11	0.0012	_	-	_	_	0.0012	-	_	_	-
Na ₂ O	0.09	0.0015	_	_	_	_	0.0015	-	-	_	-
s	0.20	0.0062	_	_	0.0062	_	_	-	_	_ :	·
H ₂ O	2.04	0.1133	_		_	_	_	0.1133	_	_	_
CO ₂	0.71	0.0161		_	_		_	-	0.0161	_	-
	100.03	_	12.98%	32.86%	0.49%	0.03%	0.79%	8.38%	1.61%	20.07%	22.48%

Все исследованные шлаки брались нами после дачи песка в конвертер. Для более детального исследования нами был выбран наиболее хорошо закристаллизовавшийся образец шлака № 12. Приготовленные из него шлифы показали, что он состоит из четырех фаз: силикокарнотита, стэдита, двухкальциевого феррита и изотропного минерала, окрашенного в краснобурый до черного цвета, оказавшегося по исследованию шпинелью. На фиг. 3 показан этот шлак в шлифе.

Этот шлак в процессе хранения его в лаборатории в течение нескольких недель рассыпался в кристаллический порошок, среди которого выделялись голубые кристаллы силикокарнотита и коричневые кристаллы стэдита; остальная масса представляла собой темные аггрегатные зерна и тонкую пыль. Шлак в целом был проанализирован, затем из него были выделены для химического анализа путем предварительного обогащения магнитом и последующей отборки под лупой силикокарнотит (в количестве 0.9 г) и стэдит (1.8 г). Далее, выделенная магнитом темная составная часть шлака обрабатывалась на холоду в течение 10 мин. соляной кислотой (1:8) для окончательной очистки ее от примеси силикофосфатов. Все выделенные минералы были проанализированы химиком ИГН Н. Х. Айдиньян, которой предварительно была проведена большая работа по установлению специальной методики химического анализа томасовских шлаков.

Химический состав шлака приведен в табл. 1, где произведен пересчет анализа на шлаковые минералы.

Подсчет в шлифах минералогического состава шлака дал цифры, приведенные в табл. 2.

В приведенных цифрах пересчета анализа на минералы мы объединяем под рубрикой «Прочее» темную составную часть шлака (2CaO.Fe₂O₃+шпи-

		Объемн. %	D 0/	Вес. % по		
	1-й шлиф	2-й шлиф	Среднее	Bec. %	пересчету анализа	
Силикокарнотит	35.4	45.8	40.6	$\left \frac{35.2}{2} \right 42.3$		
Стэдит	9.2	6.6	7.9	7.1 42.3	45.84	
Прочее	55.4	47.6	51.5	57.7	54.16	
$\Sigma \cdots$	100.0	100.0	100.0	100.0	100.00	

Таблица 2

нель) вместе с $Ca(OH)_2$ и $CaCO_3$, так как в некоторых шлифах нам удавалось наблюдать, что эти последние минералы [особенно $Ca(OH)_2$] образует тончайшие выделения среди темной составной части шлака, почему при подсчете в шлифе они учитывались вместе с темными минералами.

Таким образом, мы имеем довольно близкое схождение цифр, полученных пересчетом анализа на минералы и непосредственным их подсчетом в шлифах.

По подсчету в шлифах в силикофосфатной части нашего шлака значительно преобладает силикокарнотит (83.2%) над стэдитом (16.8%).

Выделенные из шлака отдельные минералы были подвергнуты химическому анализу, также определялись их удельный вес, оптические константы и в отдельных случаях давалась полная кристаллографическая характеристика минералов. Результаты этой работы изложены ниже для каждого отдельного минерала.

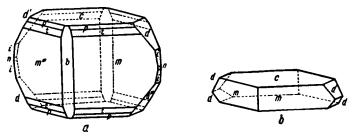
Силикокарнотит

Минерал кристаллизуется в виде голубых коротких ромбических призм, реже в виде пластинчатых кристаллов, сжатых по кристаллической оси с. Уд. вес равен 3.084 (при 22°). Твердость по шкале Мооса между 4 и 5.

На фиг. 4, a представлен кристалл силикокарнотита короткопризмати ческого облика, а на фиг. 4, b — табличатая его форма. На фиг. 5 показаны два кристаллика силикокарнотита.

Нами были произведены гониометрические измерения восьми кристаллов этого минерала и получены следующие углы между нормалями и гра-

нями (табл. 3).



Фиг. 4. a — короткопризматический кристалл силикокарнотита; b — табличатый кристалл силикокарнотита.

Таблица 3

	Наши измерения	Stead a. Ridsdale	Bücking u. Linck
c : d	57°04′	56°47′	56°46′
c :p	69°52′	70°04 - 1'	_
c:t	80°36′ 90°00′ 90°00′ 90°00′ 86°55′ 3°05′	90°00′ 90°00′ — •	90°00′
b:m	33°28′ 113°04′ 66°56′ 62°41′ 65°48′	62°23′ —	63°03′ 62°46′

Вычисленные из этих углов кристаллические оси:

a:b:c=0.66105:1:1.54380.

На кристаллах силикокарнотита присутствуют следующие восемь престых форм:

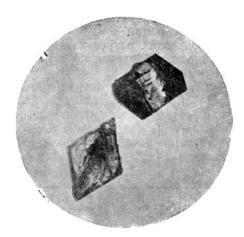
c — xy	пинакоид-базопинакоид	(0:0:1)
b - yz	пинакоид-макропинакоид	(1:0:0)
n - xz	пинакоид-брахипинакоид	(0:1:0)
m — z	призма основная	(1:1:0)
$\mathbf{d} - \mathbf{x}$	*	(0:1:1)
i - x	» производная	(0:12:1)
p	бипирамида основная	(1:1:1)
ŧ	» производная	(2:2:1)

Плоскость оптических осей перпендикулярна базопинакоиду; $+2V=76^{\circ}$ (измерено по двум выходам на Федоровском столике в кристалле, изображенном на фиг. 4, b). Светопреломление измерялось в ряде образцов и дало такие величины.

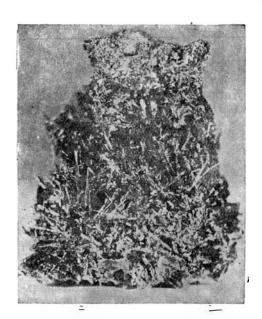
n_{g}	n_p	$n_g - n_p$
1.652 + 0.002	1.638 + 0.002	0.014
1.654	1.640	0.014
1.656	1.642	0 014



Фиг. 3. Томасовский шлак № 12. Белые кристаллы силикокарнотита и черные образования шпинели и двухкальциевого феррита. Свет простой. ×30.



Фиг. 5. Кристаллы силикокарнотита. Свет простой. $\times 20$.



Фиг. 6. Кристаллизация удлиненных кристаллов стедита в томасшлаке (1:1).



 Φ иг. 7. Кристаллы стадита. Свет простой. $\times 25$.

Двупреломление, измеренное компенсатором Берека, равно: $n_g - n_p = 0.015$.

Плеохроизм очень слабый в тонких шлифах и отчетливый в более толстых от почти бесцветного (слабоголубой) по n_p до светлоголубого по n_g ; схема абсорбции — $n_g > n_p$. Дисперсия оптических осей $\rho > v$. Погасание в ромбических разрезах по базопинаконду параллельно диагоналям ромба. Спайность отчетливая по двум взаимно перпендикулярным направлениям 100 и 010.

Таким образом, силикокарнотит относится определенно к ромбической системе, а не к моноклинной, как это утверждали Bücking u. Linck.

Выделенный для химического анализа силикокарнотит, как показало исследование под микроскопом, содержал очень небольшое количество примесей шпинели и двухкальциевого феррита, что было учтено нами при пересчете химического анализа минерала, приведенного в табл. 4.

Таблица 4

	Bec.	B.	П	римеси	Силикок	а рнотит	Теоретич. формула
			2CaO · Fe ₂ O ₃	Эквив.	Вес. % (на 100)	$^{\star}_{5\text{CaO}}$ $\cdot P_{2}O_{5} \cdot \text{SiO}_{2}$	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0.09 0.27 1.14 0.80 0.05 56.97 0.19 29.14 0.72	0.1718 0.0011 0.0026 0.0071 0.0111 0.0007 1.0173 0.0047 0.2052 0.0039	0.0260	- - -	0.1729 0.0111 0.0007 0.9719 0.0047 0.2052 0.0039	10.86 0.84 0.05 56.86 0.20 30.44 0.75 31.19	12.43 — — 58.11 — 29.46 —
Σ	100.16	-	1.22%	2.48%	96.30%	100.00	100.00

Согласно анализу состав силикокарнотита представляется в таком виде: $5.66~\rm CaO$. $1.22~\rm P_2O_5$. $1.00~\rm SiO_2$ или $3.66~\rm CaO$. $1.22~\rm P_2O_5$. $2\rm CaO$. $8\rm SiO_2$ или $1.22~\rm (3CaO$. $9\rm P_2O_5$. $2\rm CaO$. $8\rm SiO_2$.

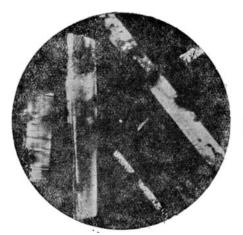
Таким образом, в силикокарнотите имеется некоторый избыток молекулы $3CaO \cdot P_2O_5$ против обычно приписываемого этому минералу состава $3CaO \cdot P_2O_5 \cdot 2CaO \cdot SiO_2$. Может быть, это обусловливается наличием твердых растворов фосфата кальция в силикофосфате.

Стадит

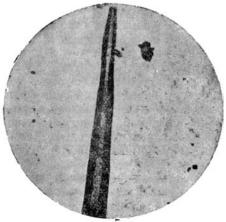
Вторым минералом, выделенным нами из шлака, был стэдит, кристаллизующий в виде гексагональных призм. На фиг. 6 видна кристаллизация стэдита в томасовском шлаке. На фиг. 7 в простом свете и фиг. 8 в поляризованном представлены кристаллы стэдита, выделенные нами указанным выше способом из шлака № 12. На фиг. 7 видны поперечные гексагональные разрезы призматических кристаллов. В некоторых случаях нам удалось также наблюдать, что головки призматических кристаллов имеют игольчатую форму, сохраняя на себе грани гексагональной пирамиды, как это показано на фиг. 9.

Гониометрические измерения нескольких кристаллов подтвердили их внешнюю гексагональную симметрию, так как все углы призматической зоны равны 60°. Спайность отчетливая по базису и по призме под углом 90°.

Внутренняя структура кристаллов этого минерала сложна. Наблюдается сложное микроклиноподобное двойникование; система из тонких перекрещи-



Фиг. 8. Кристаллы стадита. Свет поляривов. $\times 25$.



Фиг. 9. Головка кристалла стадита. Свет простой. $\times 25$.



 Φ иг. 10. Двойниковая штриховка в кристалле стедита. Свет поляривов. $\times 65$.



Фиг. 11. Кристаллизация шпинели (черная) в томасовском шлаке. Свет простой. ×35.

вающихся двойников обусловливает решетчатое погасание минерала в скрещенных николях, как это видно на фиг. 10. В центре снимка широкая призма стэдита с характерной решетчатой структурой. Структура выражена слабо вследствие очень низкого двупреломления минерала, который в ряде образцов почти не поляризует. Двупреломление, смеренное эллипсоидальным компенсатором в краевых зонах кристаллов, лишенных двойниковой структуры, оказалось равным 0.003.

Минерал обладает слабым, но отчетливым плеохроизмом от бесцветного

но n_a до светлокоричневато-желтого по n_a .

В участках кристаллов, лишенных двойниковой структуры, наблюдается косое погасание относительно удлинения призмы до 33°. Таким образом, этот минерал с гексагональным обликом кристаллов имеет внутреннюю структуру более низкой симметрии. Отсюда можно заключить, что стэдит диморфен и при охлаждении при высоких температурах испытывает (подобно, например, лейциту и борациту) превращение из высокотемпературной гексагональной модификации в модификацию с более низкой симметрией (моноклиническая, триклиническая?), устойчивую при низких температурах.

Сложная двойниковая структура кристаллов стэдита не дала возможности определить для него угол оптических осей. Удельный вес минерала, определенный пикнометром при 21°, равен 3.163. Химический состав стэдита приведен в табл. 5.

Таблица

5

		Bec. %		При	меси	Стэдит		Теоретич. фор- мула по Kroll	
		(на 100)	Эквив.	CaS	Шпи- нель	Эквив.	Вес. % (на 100)		до
SiO ₂	4.25 Следы 0.12 3.12 0.80 0.09 33.12 56.65 0.62 0.51 0.63	4.26 Следы 0.12 3.12 0.80 0.09 33.15 56.70 0.62 0.51 0.63	0.0710 	0.0344	0.0155	0.0073 0.2334 0.9781	4.54 — — 0.54 — 35.35 59.03 — 0.54	4.96 35.05 59.99 	5.40 38.61 55.99
$\Sigma \dots$	99.91	100.00		1.51%	4.22%	94,27%	100.00	100.00	100.00

При просмотре под микроскопом выделенного из шлака для химического анализа стэдита в нем были обнаружены в небольшом количестве вростки шпинели, что и было учтено при пересчете анализа на состав стэдита.

Приведенный в табл. 5 анализ стэдита, как видим, весьма близко отвечает нижнему пределу колебаний теоретического состава этого минерала, приведенному в работе Kroll.

Исходя из анализа, получаем такое соотношение окислов в стэдите: $13.87~{\rm CaO}$. $3.32~{\rm P_2O_5}$, $1.00~{\rm SiO_2}$ или $9.9{\rm CaO}$. $3.3~{\rm P_2O_5}$. CaO . $3{\rm CaO}$. SiO₂ или $3.3~(3{\rm CaO}, {\rm P_2O_5})$. CaO . $3{\rm CaO}$. SiO₂, т. е. состав стэдита можно представить из трех молекул трехкальциевого фосфата, одной молекулы трехкальциевого силиката и одной молекулы извести.

Нам представляется более правильным выражать силикатную часть стэдита в виде 3CaO. SiO_2 , а не 2CaO.SiO_2 (как это делает Kroll), так как присутствующая в стэдите избыточная против 2CaO.SiO_2 и $3\text{CaO.P}_2\text{O}_5$ известь должна способствовать образованию более основного известкового силиката

(как это мы наблюдаем, например, в цементных клинкерах), тем более, что и после образования $3\text{CaO.P}_2\text{O}_5$ и 3CaO.SiO_2 в стэдите остается еще молекула свободной извести.

Стэдит обладает, повидимому, некоторым непостоянством состава, причем в его основную силикофосфатную часть входят в меняющихся количествах известь и фосфат извести.

Как мы видели из литературного обзора, ряд авторов констатировал наличие твердых растворов и смешанных кристаллов в системах ${\rm CaO-P_2O_5}$ и ${\rm CaO-P_2O_5-MiO_2}$. Возможно, что именно эти явления и обусловливают непостоянство состава стэдита.

Подтверждение сказанному о наличии колебаний в составе стэдита мы получили, измеряя светопреломление стэдита в большом количестве образ-

цов. Оказалось, что это светопреломление колеблется в широких пределах для различных образцов шлаков и иногда вариирует даже в пределах одного образца, как это видно из данных табл. 6.

Таким образом, светопреломление стэдита колеблется в наших образцах от 1.652 до 1.682 (здесь почти во всех случаях указано среднее светопреломление, так как в виду весьма низкого двупреломления и на-

№ образца	Светопреломление стадита
12	1.654 ± 0.001
112	1.652 ± 0.002 ; двупреломление 0.003
104	1.674 (преобладает) и 1.668;
	1.672
107	1.675 ± 0.002
4	1.655
20	$n_g = 1.670, n_p = 1.666$
113	1.668 — 1.682°
3	1.663 ± 0.002
1	1.662 ± 0.002

Таблина 6

личия сложного перекрещивающегося двойникования оба показателя обычно измерить не удавалось). Вхождение различных количеств извести в молекулу стэдита, повидимому, и обусловливает его повышенное светопреломление в ряде образцов.

Темная составная часть шлака

Просмотр под микроскопом выделенной из шлака описанным выше способом темной составной части показал, что она в основном состоит из изотропной шпинели красно-бурого до черного цвета и значительного количества двухкальциевого феррита в виде плеохроичных от светло- до темнокрасного или до черного цвета ярко поляризующих узких призмочек со светопреломлением: n_a =2.298, n_a =2.190 (что отвечает чистому 2CaO.Fe₂O₃).

Светопреломление шпинели в виду ее малой прозрачности и темной окраски (красно-бурая или черная) определяется с трудом. В одном из образцов нами получено светопреломление: $n=2.04\pm002$, но, несомненно, светопреломление это колеблется в зависимости от вариаций в составе шпинели.

Характер выделения черной шпинели иллюстрируется фиг. 11, где видна совершенная кубическая спайность этого минерала.

Химический анализ темной составной части приведен в табл. 7.

Таким образом выделенная из шлака темная составная часть состоит из:

Несомненно, что марганец, определяемый по анализу в виде MnO, в значительной части присутствует также в виде Mn_2O_3 , почему мы имеем полное основание придать шпинели формулу, указанную выше.

1	7 0/			Примеси		2CaO.	Шпинель (Mg, Mn) О. (Fe,	
	Bec %	Эквив.	2CaO. .SiO ₂	3CaO. .P ₂ O ₅	CaO. .TiO ₂	$.{ m Fe_2O_3}$	Mn, Al) ₂ O ₃	
SiO ₂	0.23 0.06 0.95 61.26 Her 14.12 16.08 7.02 0.40	0.0038 0.0007 0.0093 0.3828 	0.0038 	0.0084 0.0028	0.0007 0.0007 	0.1350 ————————————————————————————————————	0.0093 0.2478 0.1989 — 0.1755	
Σ	100.12	_	0.65%	0.87%	0.10%	36.72%	61.66%	

Следует отметить, что и в шлаке и в темной составной части многократные тщательные определения окислов железа показали, что все железо присутствует в окисной форме, а закись железа отсутствует. Это согласуется и с минералогическим составом шлака, в котором железо в основном входит в минералы (2CaO . Fe_2O_3 и шпинель), содержащие окись железа.

О причинах рассыпания томасшлака

Исследование показало, что характер кристаллизации силикокарнотита и стэдита как в рассыпавшихся, так и в нерассыпавшихся образцах в ряде случаев одинаков, так что объяснять рассыпание шлаков какими-либо процессами распада этих шлаковых минералов с образованием новых фаз, по нашему мнению, нет оснований. Прекрасная кристаллизация силикокарнотита в виде довольно крупных хорошо образованных кристаллов в медленно охлажденных шлаках и чистота этих кристаллов говорит за то, что минерал этот выделялся непосредственно из расплава, а не является продуктом распада при высоких температурах более основного силикофосфата кальция, как это можно было бы ожидать согласно опытам Blome, о работе которого мы упоминали [распад (CaO)4 . P_2O_5 . (CaO)2 . SiO_2 на (CaO)4 . P_2O_5 . CaO. SiO_2 и CaO].

Стэдит, судя по шлифам, содержит иногда мельчайние, трудно распознаваемые под микроскопом включения, может быть принадлежащие свободной извести. Возможно, что для этого минерала имеют место при охлаждении шлака явления частичного распада твердого раствора с выделением из стэдита части извести. Однако в ряде рассыпавшихся образцов мы наблюдали кристаллизацию стэдита в виде совершенно чистых, незагрязненных кристаллов без каких-либо признаков его разложения.

Качественная реакция Уайта показала присутствие свободной извести во всех образцах шлака, рассыпавшегося в порошок в процессе их хранения. В некоторых нерассыпавшихся образцах (хранившихся в лаборатории на воздухе 2 года) также обнаружена в небольших количествах свободная известь. На основании химического анализа рассыпавшегося шлака № 12 можно заключить, что в нем содержится 9.99% Ca(OH)₂ и CaCO₃ (табл. 1), что отвечает 7.24% свободной CaO.

Таким образом, рассыпание некоторых образцов томасшлака, наблюдающееся при хранении их на воздухе, объясняется присутствием в шлаке свободной извести, переходящей под действием H_2O и CO_2 воздуха в $Ca(OH)_2$ и $CaCO_3$. Процесс этот ускоряется применяемым иногда на заводах охлаждением горячего шлака водой.

Заключение

 Π роизведено изучение минералогического состава 30 образцов керчен ϵ ского томасовского шлака.

Исследованные образцы шлака состоят из силикофосфатной части, в которую входят в основном силикокарнотит и в меньшем количестве стэдит, и из темной составной части, состоящей из шпинели [(Mg, Mn)O.(Fe,Mn, Al), O, 1

и двухкальциевого феррита. Стэдит в ряде образцов отсутствует.

Кроме указанных минералов, в ряде образцов обнаружен периклаз, содержащий в твердом растворе окислы железа и являющийся не продуктом кристаллизации шлака, а попадающий в шлак в результате его воздействия на основную футеровку печи. В шлифах и в иммерзионных препаратах констатировано также присутствие в некоторых образцах свободной извести, Ca(OH), и CaCO, в небольших количествах.

Один наиболее хорощо закристаллизовавшийся шлак, в процессе хранения рассыпавшийся в порошок, подвергнут детальному исследованию. Произведен химический анализ этого шлака и пересчет его на минералоги-

ческий состав.

Выделены из шлака минералы: силикокарнотит, стэдит и темная составная часть, содержащая 2CaO . Fe₂O₃ и шпинель.

Дана полная характеристика химического состава, минералогической

природы, оптических свойств выделенных из шлака минералов.

Химический анализ показал, что в силикокарнотите и стэдите известь лишь в незначительных количествах (0.5-1.1%) может замещаться такими окислами, как FeO, MnO и MgO.

Для силикокарнотита дана полная кристаллографическая характеристика. Он принадлежит к ромбической системе, а не к моноклинной, как

указано в работе Bücking u. Linck.

Впервые произведено точное определение констант светопреломления силикофосфатов кальция, встречающихся в томасовском плаке. Установлено постоянство этих констант для силикокарнотита и зцачительные колебания их для стэдита, что связывается, повидимому, с колебаниями в количестве извести, входящей в состав стэдита.

Выведены на основе химического анализа следующие формулы для силикофосфатов: силикокарнотит — 1.22 (3 $\hat{C}aO \cdot P_2O_5$). 2 $\hat{C}aO \cdot SiO_2$, 3.3 (CaO . P₂O₅) . CaO. 3CaO . SiO₂.

Для выделенных минералов определен удельный вес, а для силикокарпотита и твердость по Моосу.

Проанализированы причины рассыпания некоторых шлаков при хранении их на воздухе.

В заключение выражаю благодарность Д. С. Белянкину за ряд ценных указаний по настоящей работе.

ЛИТЕРАТУРА

Брицке Э. В. и Веселковский Б. К. Фосфат кальция и его термические

свойства. Изв. Акад. Наук, отд. техн. наук, 1937, № 4, 479—488. Карнаухов М. М. Металлургия стали, 1933, ч. І. Лихарева М. И. Томасшлаки, их свойства и применение. Мин. сырье, 1930, № 10, 1403—1414.

Ш пейзман В. М. Научно-информ. бюлл. Ленингр. индустр. инст. 1937. № 5—6. 39 и неопубликованный отчет.

39 и неопубликованный отчет.
В ain bridge F. The Iron a. Steel Inst. Carnegie memoirs, 1920, № 10, 1—40.
В ain bridge F. Trans. Foraday Soc., 1921, 16, № 2, 302—305.
 Реф.: Stahl u. Eisen, 1921, № 39, 1380—1381.
В ernhard u. Wentrup. Archiv f. d. Eisenhüttenwesen, 1933, H, 2, 95—112.
В lome H. Stahl u. Eisen, 1910, № 51, 2161—2164.
В lum L. Stahl u. Eisen, 1921, № 3, 69—74.
В redig, Franck u. Füldner. Z. f. Elektrochem. u. angew. phisikalische Chemie, 1932, 39, № 3, 158—164; № 12, 959—969.
В ücking u. Linck. Stahl u. Eisen, 1887, № 4, 245—249.
Carnot A. Annales d. Mines, 1895. № 8, 300—311.

Carnot A. Annales d. Mines, 1895, No. 8, 300-311.

 Carnot A. a. Richard A. Compt. rend. Bull. Soc. min. de Françe, 1883, 97, 320. Peø.: Z. f. Krist., 1885, 10, 640.
 Dafert F. W. Handbuch der Mineralchemie — Doelter, 1918, III, 370—381.
 Desch C. Trans. Foraday Soc., 1921, № 16, 272—274.
 Dieckmann Th. u. Houdremont Ed. Stahl u. Eisen, 1922, № 42, 1469— 1470. Dittler E. Handbuch der Mineralchemie - Doelter, 1918, III, 364-370. Dunckel Th. Stahl u. Eisen, 1927, № 29, 1205—1207. Forster O. Z. f. angew. Chemie, 1892, 5, 13-22. Forster O. Z. f. angew. Chemie, 1892, 5, 13—22.

Franck u. Füldner Z. anorg. u. allgem. Chemie, 1932, 204, 97.

Groddeck A. u. Brockmann. Stahl u. Eisen, 1884, № 3, 141—142.

Harbord F. W. Iron a. Stlee Industry, 1937, 10, № 15, 658—661.

Hilgenstock G. Stahl u. Eisen, 1883, № 9, 498.

Hilgenstock G. Stahl u. Eisen, 1886, № 8, 557—560.

Hilgenstock G. Stahl u. Eisen, 1886, № 8, 525—552; № 11, 719—721.

Körber F. u. Trömel G. Arch. f. d. Eisenhüttenwesen, 1933, H. I, 7—20.

Kroll V. Ad. Stahl u. Eisen, 1908, № 19, 675—676. Kroll V. Ad. Journ. of. the Iron a. Steel Inst., 1911, 84, N. 11, 126-187. Mathesius. Stahlu. Eisen, 1886, № 10, 637—646. Nielsen O. Ferrum, 1913, № 10, 97—112. Реф.: Журн. Русск. Металлург. общ., 1913, 2, 14—16. Osann B. Stahl u. Eisen, 1904, № 8, 437—446. Schneiderhöhn H. Mitt. aus dem K.-W. Inst. für Eisenforschung, 1928, 10,

№ 11, 213—223.

Schneiderhöhn H. Stahl u. Eisen, 1929, N. 4, 345-353.

Schneiderhöhn H. Archiv. f. d. Eisenhüttenwesen, 1934, H. I, 9-16.

Реф.: Сталь, 1931, № 5—6. H. Mitt. aus dem K.-W. Inst. für Eisenforschung, 1932, Schneiderhöhn 14, No. 3, 37.

Sillars D. Trans. Foraday Soc., 1921, 16, 315—323.

Stahl u. Eisen, 1909, No. 4, 121—133; No. 38, 1465—1490.

Stead a. Jackson. Trans. Foraday Soc., 1921, № 2, 302—305.

Peф.: Stahl u. Eisen, 1921, № 39.

Stead J. E. a Ridsdale C. H. Journ. of the Iron a. Steel Inst., 1887, № 1, 222—

Steinweg. Metallurgie, 1912, No. 1, 28-40.

Süllwald A. Ber. No. 136 des Stahlwerksaussch. d. ver. Eisenhüttenleute, 1928. Trömel G. Mitt. aus dem K.-W. Inst. f. Eisenforschung, 1932, No. 3, 25—36. Wentrup H. Archiv f. d. Eisenhüttenwesen, 1935, H. I., 57-60.

V. V. LAPIN

ON THE MINERALOGY OF THOMAS SLAGS

SUMMARY

The paper presents the results of a detailed study of a number of minerals obtained from Thomas slag (silicocarnotite, steadite, a dark component consisting of bicalcium ferrite and spinel). The chemical, optical and crystallographic characteristics of these minerals are given, and their formulas are derived.

A review of literature on the mineralogy of Thomas slags is also given.

АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ТРУДЫ ИНСТИТУТА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ НАУК

ВЫПУСК 20 ПЕТРОГРАФИЧЕСКАЯ СЕРИЯ (№ 6)

Главный ред. акад. Ф. Ю. Левинсон-Лессинг.

Отв. ред. Д. С. Белянкин

м. п. воларович, а. а. леонтьева, л. и. корчемкин и Р. С. фридман

О ВЛИЯНИИ ПЛАВИКОВОГО ШПАТА НА ПЛОТНОСТЬ И ВЯЗКОСТЬ РАСПЛАВЛЕННОГО ДИОРИТА *

В нескольких обзорных статьях нами изложены результаты наших предыдущих исследований плотности и вязкости расплавленных горных пород, а также указана и литература по этому вопросу. Там же приведен и ряд соображений о приложении этих данных в геологических науках, а также освещено их практическое значение для каменного литья.

До последнего времени, однако, почти не изучен вопрос о влиянии на вязкость и плотность расплавов горных пород различных добавок, в особенности типа минерализаторов. В частности, связь вязкости и кристаллизации до сих пор тоже не установлена. Так, добавка Na₂O к расплаву базальта (по К. Кани и К. Гозокава) уменьшает вязкость и в тоже время понижает температуру выпадения магнетита и плагиоклаза. С другой стороны, добавка SiO₂ влияет на процесс кристаллизации в туже сторону, как и Na₂O, но сильно увеличивает вязкость.

Повидимому, эти процессы связаны со степенью ассоциации молекул в расплавах. А так как ассоциацию жидкостей можно изучать по измерениям вязкости и плотности, то мы и выполнили ряд соответствующих измерений для расплавленного диорита как чистого, так и с добавкой CaF_2 (взятого в виде флюорита), который можно считать типичным минерализатором. Диорит этот был описан Б. Я. Меренковым (1930) и взят из Красноуральского месторождения хризотил-асбеста. Химический состав его приведен в табл. 1 (в %). Коэфициент кислотности для него, по акад. Ф. Ю. Левинсон-Лессингу, $\alpha=1.8$.

Таблица 1

SiO,	TiO ₈	Al ₂ O ₃	Fe _s O _s	FeO	MgO	CaO	Na _g O	K20	MnO	P ₂ O ₆	H ₂ O(+)	H ₂ O()
53.83	0.58	18.13	3.58	5. 21	3.87	8.68	2.73	1.49	0.29	-0.05	1.67	0.17

исследование илотности расплавов

Измерения производились в дилатометре системы М. П. Воларовича (1933), который автор разработал для исследования удельного объема расидавов при температурах до 1450°. Расплав помещался в платиновой пробирке в вертикальную электрическую печь, причем уровень его определялся методом электрического контакта.

^{*} Работа поставлена по предложению председателя горной группы ОТН АН акад. А. А. Скочинского.

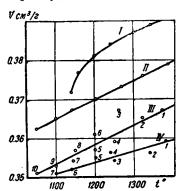
Диорі доба:	ит бев вок		$F_{2} + 7.5\%$		т + 13% -е измер.		⊢ 13% СаF мерение
t°	V	t° !	V	t°	V	t°	V
1340 1300 1240 1200 1160 1140	0.389 0.387 0.384 0.381 0.377 0.372	1370 1220 1270 1200 1140 1100 1050	0.379 0.376 0.373 0.370 0.367 0.365 0.363	1370 1320 1260 1250 1200 1150 1150 1100	0.367 0.365 0.367 0.359 0.357 0.354 0.357 0.353	1380 1320 1250 1240 1200 1140 1100	0.359 0.356 0.354 0.356 0.355 0.352 0.351

Результаты измерений приведены в табл. 2 и изображены графически на фиг. 1, где по оси абсцисс отложена температура, а по оси ординат — удельный объем. Кривая I представляет диорит, плавленный без добавки, II — с 7.5% CaF_2 , а III и IV — два измерения диорита с добавкой 13% CaF_2 .

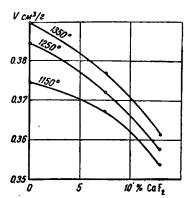
Числовые значения удельных объемов для естественного диорита и с добавкой 7.5% CaF₂ оказываются воспроизводимыми с точностью до десятых долей процента. Что же касается расплава диорита с добавкой 13% CaF₂, то он обнаружил особое поведение в дилатометре.

Линия III изображает первое измерение диорита с добавкой 13% ${\rm CaF_2}$, которое, как обычно, выполнено, начиная с высоких температур. Данные этого измерения отмечены на фиг. 1 кружочками и пронумерованы в том порядке, в каком производились наблюдения. Необходимо отметить, что после измерения точки 3 расплав был перемешан платиновой проволокой, после чего точка 4 расположилась значительно ниже 3.

Следующее перемешивание расплава произведено перед измерением точки 7. Вторичное измерение этого же самого образца после охлаждения до твердого состояния и повторного нагревания (прямая IV на фиг.1) обнаружило ту же картину, только колебания удельного объема оказались несколько



Фиг. 1. Влияние добавки СаF₂ на температурную зависимость удельного объема диорита.



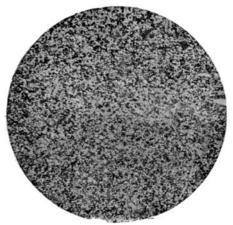
Фиг. 2. Изотермы удельного объема.

меньше и отдельные точки расположились ближе к прямой. Кроме того, прямая IV расположилась значительно ниже прямой III. Возможно, что это непостоянство объема связано с выделением газов.

Как видно на фиг. 1, добавка CaF_2 сильно уменьшает удельный объем расплава диорита, т. е. увеличивает плотность. На фиг. 2, где изображены изотермы удельного объема (по оси абсцисс отложены весовые проценты CaF_2), это видно еще нагляднее. Добавка 13% CaF_2 уменьшает удельный объем на 7% при $t{=}1150^\circ$ и на 7.5% при $t{=}1350^\circ$.



Фиг. 5. Диорит, плавленный без добавок и выдержанный при $t\!=\!1250^\circ$. Николи 11.



Фиг. 6. Дисрит, илавленный без добавок и выдержанный при $t\!=\!1200^{\circ}$. Николи 11.

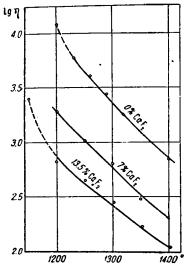


 Φ иг. 7. Диорит, плавленный без добавок и выдержанный при $t=1200^\circ$. Николи. +



Фиг. 8. Диорит, плавленный с добавкой 13.5% Са F_2 и выдержанный при $t=1200^\circ$. Николи +.

Удельный вес испытуемого диорита в твердом состоянии был определен и оказался равным 3.05; удельный вес CaF_2 по табличным данным колеблется от 3.00 до 3.25. В предположении аддитивности удельных объемов, удельные веса смесей должны были бы быть очень близки к удельному весу диорита. В расплавленном же состоянии удельный вес смеси, как сказано уже было выше, заметно возрастает. Это возрастание, повидимому, зависит и от



Фиг. 3. Влияние добавки CaF₂ на температурную зависимость вязкости диорита.

температуры, несколько увеличиваясь с пей. Очевидно, добавки CaF_2 вызывают изменение взаимного расположения молекулярных агрегатов расплава и даже, может быть, перестройку самих аггрегатов. Все это приводит к более плотной упаковке молекулярных комплексов в расплаве, что и сказывается в возрастании его плотности. Самые комплексы молекул, повидимому, становятся меньше, так как измерения вязкости расплава диорита с добавками CaF_2 показали, что вязкость сильно понижается с увеличением концентрации CaF_2 в расплаве.

исследование вязкости расплавов

Вязкость изучалась методом М. П. Воларовича с помощью прибора с вращающимся цилиндром, неоднократно описанным ранее. Кроме данных для расплава естественного диорита, мы получили значение вязкости для этой горной породы с добавкой 7 и 13.5% СаF₂. Результаты измерений приведены в табл. 3 и изображены графически на фиг. 3, где по

оси абсцисс отложена температура, а по оси ординат — логарифм вязкости. В табл. 3 вязкость (η) выражена в абсолютных единицах — пуазах. Кроме того, приведен логарифм вязкости.

Таблица 3

Диори	Диорит без добавок			рит + 7%	CaF ₂	Диорит + 13.5% CaF ₂		
t°	η	lg ŋ	t°	η	lg η	t°	η	Ig η
1 400 1 320 1 290 1 260 1 230 1 200	708 1 810 2 800 4 080 5 990 12 200	2.850 3.258 3.447 3,611 3.777 4.086	1 400 1 350 1 300 1 250 1 200	206 300 633 1 042 1 925	2.314 2.477 2.801 3.018 3.284	1 400 1 350 1 300 1 250 1 200 1 150	107.6 170.5 281 442 677 2 490	2.031 2.232 2.449 2.645 2.831 3.396

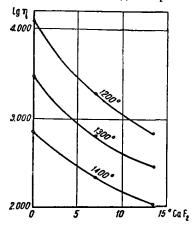
Из сопоставления вязкости расплава диорита (без добавок) с данными для других горных пород видно, что этот расплав оказывается более вязким, чем базальты и диабазы, но менее вязким, чем андезиты. Большое содержание глинозема определяет его значительную вязкость.

Следует отметить, что при плавлении диорита выделялось весьма много газов, отчего в начале плавления он сильно вспучивался, а при более высокой температуре расплав его производил впечатление густой кипящей жидкости. При плавлении с добавкой CaF₂ такого сильного вспучивания не наблюдалось.

Фиг. 3 и табл. 3 показывают, что добавка CaF_2 весьма резко понижает вязкость расплава диорита. Так, при добавке CaF_2 в количестве 13.5% вязкость при $t=1400^\circ$ уменьшается в 7 раз, а при $t=1200^\circ$ даже в 17 раз.

Изотермы вязкости, иллюстрирующие это явление, изображены на фиг. 4, гле по оси ординат отложен $\lg \eta$. При прибавке 10-12% $\mathrm{CaF_2}$ вязкость днорита оказывается того же порядка, как у базальтов и диабазов.

При измерениях вязкости этих расплавов при более низких температурах можно было наблюдать кристаллизацию, которая сопровождалась постепен-



Фиг. 4. Изотермы вязкости.

ным уменьшением скорости вращения цилиндра вискозиметра при постояпной температуре (т. е. увеличением вязкости).

В таком случае влзкость уже оказывается пеопределенной, и соответствующие части кривых па фиг. З проведены пунктиром. Как видно, для диорита с добавкой 13.5% Са F_2 кристаллизация, таким образом, обнаруживается при $t=1200^\circ$, для чистого же диорита — при более высокой температуре, около 1250° . Для проверки этого были поставлены опыты по кристаллизации расплавов в фарфоровых тиглях. Расплавы нагревались до 1400° и находились при этой температуре в течение 1/4—1/2 часа, а затем охлаждались до температуры 1200 или 1250° , при которой выдерживались 1—11/2 часа; при этом производилось переме-

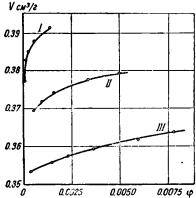
шивание их фарфоровой трубкой, что соответствовало вращению цилиндра вискозиметра. Таким образом условия кристализации были довольно близки к тем, при которых производилось измерение вязкости.

На приведенных микрофотографиях с увеличением в 47 раз видны полученные результаты. На фиг. 5 изображена снятая при параллельных николях микрофотография шлифа дисрита, плавленного без добавки и выдержанного при t=1250°. Как видно, при этих условиях начинает выделяться маг-

петит. При рассматривании этого шлифа в скрещенных николях плагиоклаз не обнаруживается. В расплаве диорита с добавкой 13.5% СаF₂ в таких же условиях не получается ни магнетита, ни плагиоклаза. При выдерживании при t=1200° расплава чистого диорита наблюдается в большом количестве магнетит и в значительном количестве плагиоклаз, как это видно на фиг. 6 и 7, где изображены соответствующие микрофотографии, снятые при параллельных и скрещенных пиколях.

 $\rm M$, паконец, в расплаве диорита с добавкой 13.5% $\rm CaF_2$, выдержанном при $\rm t=1200^\circ$, выделяется в значительном количестве плагиоклаз, а магнетита в этом случае почти нет (фиг. 8).

Изложенные результаты опытов по кристаллизации согласуются с вискозиметрическими наблюдениями. Следует отметить,



Фиг. 9. Кривые зависимости удельного объема от текучести для чистого диорита и диорита с добавками CaF₂.

ческими наблюдениями. Следует отметить, что аналогичные изменения в порядке кристаллизации магнетита и плагиоклаза наблюдались (К. Кани и К. Гозокова) при кристаллизации базальта с добавкой 14% CaO (1936).

АССОЦИАЦИЯ РАСПЛАВОВ И ФОРМУЛА А. И. БАЧИНСКОГО

Тот факт, что прибавка CaF₂ уменьшает ассоциацию расплавленного диорита, подтверждается еще следующими соображениями. Как известно, связь вязкости и удельного объема неассоциированных жидкостей хорошо

удовлетворяется формулой Бачинского (1913). Если нанести на оси ординат удельный объем, а на оси абсцисс текучесть ф(величина, обратная вязкости $\varphi=rac{1}{\eta}$), то для неассоциированных жидкостей в согласии с уравнением

Бачинского получаются прямые линии. Приложимость формулы Бачинского при высоких температурах показал М. П. Воларович (1933) для расплавов солей NaCl и KNO_3 , которые можно считать неассоциированными. Наоборот, для расплавов стекловидных солей (боратов, фосфатов) на графиках ф — V обнаружен резкий загиб.

На фиг. 9 изображена связь текучести и удельного объема для днорита (кривая I) и для той же породы с добавкой 7.5% (кривая II) и 13% CaF₂ (линия III). При рассмотрении рисунка ясно, что кривая естественного диорита обнаруживает свойства сильно ассоциированных расплавов стекловидных веществ. Линия II уже значительно выпрямляется, а линия III, отвечающая диориту с 13% СаГ2, оказывается почти прямой, как у обычных неассоциированных жидкостей.

Выводы

В настоящей статье приведены результаты измерений илотности расплавов диорита как чистого, так и с добавкой 7.5 и 13.0% СаГ₂ в интервале температур 1350—1050°. Измерення производились в дилатометре системы М. П. Воларовича. Добавка СаF₂ увеличивает плотность диорита, т. е. уменьшает удельный объем, как это видно на фиг. 2. Далее, измерена вязкость тех же расплавов по методу вращающегося цилиндра М. П. Воларовича при 1400—1200°. Изотермы вязкости (фиг. 4) указывают, что прибавка Са F2 сильно уменьшает вязкость расплавов. На кривых температурной зависимости вязкости (фиг. 3) наблюдается резкое повышение вязкости, связанное с выпадением первичной кристаллической фазы, что подтверждается и непосредственными опытами по кристаллизации расплавов.

Условия выделения твердых фаз, как и всегда в многокомпопептных расплавах, весьма сложны, и простого соответствия между вязкостью и кристаллизационной способностью установить пока нельзя; при добавке CaF₂ первичная кристаллическая фаза оказывается иной, чем в расплаве чистого диорита.

Связь вязкости и удельного объема по формуле А. И. Бачинского указывает, что в расплавах с добавкой СаР₂ ассоциация молекул значительно меньше, чем в расплаве чистого диорита.

ЛИТЕРАТУРА

- Меренков Б. Я. Красноуральское месторождение хризотил-асбеста (Средний Урал). Тр. Инст. прикл. мин., 1930, в. 45, 1—83.
- Бачинский А.И. Временник О-ва им. Леденцова, 1913, № 3; Z. phys. Chem., 1913, 84, 643.
- $Na_2B_4O_7-B_2O_3$ в расплавленном состоянии. Изв. Акад. Наук, 1933, N 5, 663—674; Воларович М. П. Исследование термического расширения двойной системы
- Асta Phys. URSS, 1935, № 2, 695. В оларович М. П. Приложение формулы А. И. Бачинского для вязкости расплавленных солей при высоких температурах. Изв. Акад. Наук, 1933, № 10, 1431-1437.
- В о л а р о в и ч М. П. Применение методов исследования вязкости и пластичности в прикладной минералогии. Тр. Инст. прикл. мин., 1934, в. 66, 1-59.
- Воларович М. П. Физико-химические исследования расплавов горных пород (вязность, упругость, кристаллизация). Тр. 2-го совещ. по эксперим. мин. и петр., 1937, 109—117.
- В о л а р о в и ч М. П. К вопросу о вязкости расплавленных минералов и изверженных горных пород. Тр. Петр. инст. Акад. Наук, 1938, в. 12, 225—234. В о л а р о в и ч М. П. Исследование физических свойств расплавов горных пород. Доклад на XVII Междунар. геол. конгрессе.
- Воларович М. П. и Корчемкин Л. И. Связь между вязкостью расплавленных горных пород и коэффициентом кислотности по Ф. Ю. Левинсон-Лессингу. Доллады Акад. Наук, 1937, 17, № 8, 413-418.

Воларович М. П. и Леонтьева А. А. Определение эффективного молеку-лярного веса В₂О₃ и SiO₂ в расплавах. Журн. физ. хим., 1937, 10, в. 3, 439— 442; Acta Phys. URSS, 1937, № 7, 357. Леонтьева А. А. Исследование термического расширения двойных систем в рас-

плавленном состоянии. Журн. физ. хим., 1936, 8, в. 1, 68-73.

Леонтьева А. А. Исследование термического расширения системы K₂B₄O₇ — B_2O_3 в расплавленном состоянии. Журн. физ. хим., 1936, 8, в. 3, 339 $\frac{1}{2}$ 344: Acta Phys. URSS, 1937, № 6, 229. Kani K.a. Hosokawa K. Res. of the Electrotechn. Lab. of Ministry of Commun

(Tokyo), 1936, № 391, 1—105. Tammann G. Z. anorg . u. allg. Chem., 1930, 199, 117.

M. P. VOLABOVIC, A. A. LEONTIEVA, L. J. KORCEMKIN AND R. S. FRIDMAN ON THE INFLUENCE OF FLUORSPAR UPON THE DENSITY AND VISCOSITY OF MOLTEN DIORITE

SUMMARY

An addition of CaF₂ (7.5 and 13 per cent) increases the density of the melt of diorite at a temperature of 1350-1050°, as shown by measurements made with M. P. Volarovic's dilatometer, that is, descreases the specific volume (Fig. 2). The viscosity isotherms (Fig. 4) obtained with M. P. Volarovic's viscosimeter show that an addition of CaF₂ highly decreases the viscosity of diorite melts. The relationship of viscosity and the crystallization capacity could not be established, since an addition of CaF2 changes the order of segregation of crystalline phases from the melt; instead of magnetite, plagioclase is separated out. A. J. Bachinsky's formula shows that an addition of CaF, considerably decreases the association of the digrite melta

АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ТРУДЫ ИНСТИТУТА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ НАУК

ВЫПУСК 20 ПЕТРОГРАФИЧЕСКАЯ СЕРИЯ (№ 6)

Главный ред. анад. Ф. Ю. Левинсон-Лессинг.

Отв. ред. Д. С. Белянкин

н. А. торопов

кристобалитизация кварца при низких температурах

Известно, что кварц, стабильно перерождающийся при повышении температуры выше $870 \pm 10^{\circ}$ (Fenner, 1913) в тридимит, в первичных стадиях этого перерождения в ряде случаев проходит метастабильную, кристобалитовую фазу.

Изучая микроструктуры шихтных «камней» в недостаточно хорошо проваренных стеклах, «камней», преимущественно состоящих из округлых остаточных зерен кварца, автор давно уже обратил внимание на образование изотропных каемок вокруг растворяющихся в стекле кварцевых зерен. Каемки эти, как правило, отделяют зерна кварца от окружающей их массы стекла и по своему светопреломлению всегда ниже зерен кварца и окружающего их стекла (Торопов, 1934).

Изучая процессы образования натровых силикатов в Лаборатории силикатов Ленинградского химико-технологического института, мы установили, что во всех случаях нагревания кварца с содой на поверхностях соприкосновения обоих компонентов всегда образуются вышеупомянутые изотропные каемки.

Аналогичные же каемки вокруг кварцевых зерен мы находим на рис. 58 и 59 у проф. И. И. Китайгородского (1935), изучавшего реакции стеклообразования.

Для изучения природы этих новообразований нами были поставлены специальные опыты по удалению растворимых в воде и кислотах силикатов из продуктов реакции сода + кварц и последующему изучению природы нерастворимого остатка. Остаток после соответствующей обработки состоял из зерен кварца, окруженных по периферии очень узкой, изотропной каемкой, показатель светопреломления которой, определенный иммерзионным методом, равнялся n=1.482+0.002.

Светопреломление вышеописанного промежуточного продукта реакции кварца с содой хорошо соответствует светопреломлению кристобалита $(n_g=1.487\ \text{и}\ n_p=1.484)$.

Рентгенографическая проверка этого предположения, произведенная Н. А. Шишаковым, приводится ниже.

Рентгенографически исследовался препарат, полученный в результате отмывания водой и кислотой продукта спекания соды и кварца при 775°.

Была получена дебаеграмма, содержащая многочисленные отчетливые тонкие линии. Их расшифровка дала результаты таблицы.

Визуальная оценка интенсивностей характерных линий указывает на присутствие в изучаемом препарате 20—30% β-кристобалита. Кристобалит именно β, так как α-линий 3.20 и 2.90 нет (есть только 4.11 и 2.51 в этой области).

Совпадение результатов кристаллооптического и рентгенографического анализа позволяет нам с полной несомненностью утверждать о наличии особой, промежуточной реакции, происходящей в стекольной шихте при ее нагревании — реакции, заключающейся в периферической кристобалити-

№ линии	интенсив- ность	Расстоя- ние между кольцами	dnki EÅ	Природа линии	β-кристоба- лит по Отту (Levin a. Ott, 1933)	Кварц по Гарринг- тону (Har- rington, 1927)
1 2 3 4 5 6 7 8	Очень слабая Средняя Очень сильная Средняя Очень сильная Средняя »	26.01 27.20 28.35 31.11 34.22 36.25 39.39	4.290 4.114 3.367 3.394 3.203 2.903	β-линия кристоба- лита (110) α-линия кварца (100) α-линия кристоба- лита (111) β-линия кварца (101) α-линия кварца (101) α-линия кристоба- лита (210)	Очень сильная 4.1119 Сильная 3.187 Сильная 2.860 Очень сильная 2.507	

зации кварцевых зерен на контактах этих зерен с зернами соды. Этот промежуточный процесс описывается здесь, повидимому, впервые, и до настоящего времени он совершенно не фигурировал при описании процессов, протекающих в стекольной шихте.

Этот процесс весьма интересен в том отношении, что в процессах стеклообразования мы имеем, в сущности говоря, дело не с реакциями между кварцем и остальными компонентами шихты, а с реакциями между кристобалитом и остальными компонентами шихты.

Полученные нами результаты не являются вполне неожиданными, так как в литературе имеются указания на низкотемпературную кристобалитизацию кварца. Низкотемпературная кристобалитизация кварца в динасовом кирпиче недавно была описана Д. С. Белянкиным и Н. Г. Казнаковой (1934). 3. Коль (Kole, 1935) описал превращение кварца в кристобалит при нагревании его при 900—1000° в присутствии силиката патрия. В наших опытах достигнута значительно более низкая (700°) температура, и что самое интересное, температура более низкая, чем верхний предел температурных границ стабильной области кварца (870°).

Резюмируя, укажем, что в результате кристаллооптического и рентгенографического изучения продуктов реакции между компонентами стекольной шихты установлено, что зерна кварца в ней ранее начала образования силикатов испытывают периферическое перерождение в кристобалит. Этот кристобалит, окружающий зерна кварца, вступая в реакцию с основными компонентами шихты, образует уже далее силикаты. Установлено, что этот процесс начинает развиваться интенсивно даже при температуре в 700°.

ЛИТЕРАТУРА

Белянкин Д. С. и Казнакова Н. Г. К вопросу о кристобалите. Тр. Петр. инст. Акад. Наук, 1934, № 6, 361—368. Китайгородский И.И.Теория стеклообразования и методы варки стекла.

1935, i—139.

Торопов Н. А. Петрографическое исследование некоторых феррохромовых шлаков и плавленого магнезита. Тр. Петр. инст. Акад. Наук, 1934, № 6, 435—442 Cole S. S. Amer. Ceram. Soc., 1935, 49. Fenner C. Amer. Journ. Sci. (4), 1932, 36, 339—384. Harrington E. A. Amer. Journ. Sci., 1927, 13, 467. Levin J. a. Ott E. Z. f. Krist., 1933, 85, 305.

ИЗЛАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

имеются в продаже:

ТРУДЫ Петрографического института.

— Выпуск 2. 1932. 114 стр. 11 фиг. 11 табл. Цена 2 р. 50 к.

Среди статей: Б. М. Куплетский. К изучению диабазовых пород Новой Земли. Д. С. Белянкин и В. И. Влодавец. Щелочной комплекс Турьего мыса. Д. С. Белянкин. К петрографии Поморского

берета Велого моря, и др. — Выпуск 4. 1933. 109 стр. 50 фиг. Цена 3 р. 50 к. Среди статей: А. С. Гинзберг. К вопросу о взаимоотношениях между спликатами и сульфидами. А. В. Москвин. Тефроит из древних шлаков. Д. С. Белянкин. О воде и некоторых минералах, и др.

- Выпуск 6. Академику Францу Юльевичу Левинсону-Лессингу к пятидесятилетию научной деятельности (1884—1934). 1934. 492 стр.
27 табл. Цена в пер. 20 р.
- Выпуск 7—8. 1936. 334 стр. 1 табл. 78 фиг. 23 табл. Цена 15 р.
С реди статей: Д. С. Велянкин и А. М. Виноградова. Об одном случае переноса SiO₂ в газовой форме (из керамической практики).
А. Н. Заварицкий. К определению двупреломления минералов, и др.

Выпуск 9. 1936. 184 стр. 69 рис. Цена 6 р. 50 к. Среди статей: Д. С. Белянкин и В. В. Лапин. Некоторые явления кристаллизации в нефелиновых стеклах. В. В. Иванов. Некоторые моменты службы огнеупоров на Мариупольском метал-лургическом заводе. Б. М. Куплетский. Количественно-минералогический состав основных интрузивных горных пород, и др.

- Выпуск 10. 1937. 196 стр. 39 фиг. Цена 9 р. Среди статей: А. А. Турцев и Б. В. Залесский. Каменные строительные материалы восточного побережья Онежского озера от устья р. Водлы до Уна-Губы. В. Ф. Журавлев, Б. В. Залесский и В. Я. Степанов. Испытанные естественные кислотоупорные

материалы СССР, и др.

- Вынуск 11. 1937. 156 стр. 61 фиг. Цена 7 р. Среди статей: И. А. Преображенский. О номерах плагиоклаза в группе базальты-трахиты. Н. А. Сирин. Геолого-петрографическое описание габбрового массива Ялпинг-Нер на Северном Урале. Д. С. Белянкин и Б. В. Иванов. Химико-минералогическая характеристика одного магнезитового кирпича с Мариупольского завода им. Ильича.

Выпуск 12. 1938. 234 стр. 89 фиг. 1 вкл. 1 схем. карта. Цена 12 р. Среди статей: В. М. Дервиз. Месторождение магнитного железняка горы Благодати. В. И. Лучицкий. Габбро-норитовые магмы УССР. В. М. Куплетский. Пироксенитовая интрузия у ст. Африканда на Кольском полуострове. З. А. Сазонова. Петрография базальтов Чешской губы. П. И. Лебедев. Барий в изверженных

породах Украины, и др. - Вынуск 13. 1938. 274 стр. Цена 16 p.

Среди статей: А. П. Лебедев. К петрографии Северо-восточного Алтая. Г. Д. Афанасьев. Генезис каолинов коры выветривания предгорий Сев. зап. Алтая и Кузнецкого Ала-тау. Б. В. Иванов. К вопросу оценки кристаллических кварцитов как сырья для динаса микроскопическим путем. Д. С. Белянкин и И. М. Шумило. О минералогическом составе одного марганцозистого шлака. В. В. Лапин. Ликвация силикатного расплава в металлургическом шлаке, и др. Книги высылаются по получении заказа наложенным платежом.

ЗАКАЗЫ НАПРАВЛЯТЬ:

Конторе по распространению изданий — "АКАДЕМКНИГА" Масква, Б. Черкасский пер., д. 2.

ФИЛПАЛАМ И ПОДПИСНЫМ ПУНКТАМ КОНТОРЫ "АКАДЕМКНИГА"

издательство академии наук ссср

имеются в продаже:

Петрография СССР. Серия 1. Региональная петрография. Выпуск 1. Б. М. Куплетский. Петрография Кольского полуострова. 1932. 152 стр. Цена 3 р.

- Выпуск 2. А. С. Гинзберг. Петрография республики Армении. 1934. 127 стр. Цена 4 р.
- Выпуск 3. В. И. Лучицкий и П. И. Лебедев. Петрография Украины. 1934. 324 стр. 1 карта. Цена в переплете 6 р.
- Вынуск 4. И. А. Преображенский. Петрография Азербайджана. 1934. 161 стр. 27 табл. 22 рис. Цена 4 р.
- Выпуск 5. В. М. Тимофеев. Петрография республики Карелии, 1935. 256 стр. 9 фиг. Цена 7 р.
- Вылуск 6. Н. А. Елисеев. Потрография рудного Алтая и Калбы. 1938. 248 стр. VIII табл. 2 вклейки. 43 фиг. Цена в переплете 18 р.
- Выпуск 7. Петрография Урала. Часть 1. 1937. 140 стр. Цена в переплете 6 р. 75 к.

Книги высылаются по получении заказа наложенным платежом.

заказы нанравляйте:

Конторе по распространению изданий Академии Наук СССР — "АКАДЕМКНИГА" Москва, Б. Черкасский пер., д. 2.

ФИЛИАЛАМ КОНТОРЫ "АКАДЕМКНИГА":

Ленинград, 104, проспект Володарского, 53-а Кисв, ул. Свердлова, 15 Карьков 3, ул Свободной Академии, 13 Одесса, ул. Десятилетия Красной армии, 28 Ростов п/Допу, ул. Энгельса, 68 Минск, Советская, 32