

Академик Д. С. БЕЛЯНКИН и В. В. ЛАПИН

МЕРВИНИТ И $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$; ПАРАГЕНЕЗИС ИХ В ОДНОМ ИЗ ШЛАКОВ ФЕРРО-ВАНАДИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Мервиниту и взаимоотношениям его с двукальциевым силикатом уделяется в последнее время на страницах специальной печати довольно много внимания. Так, в 1943 г. были опубликованы почти одновременно и почти тождественные между собой два новых исправленных издания известной диаграммы Фергюсона и Мервина (²) $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$: одно — принадлежащее Осборну (⁴), и другое — опубликованное Паркером и Нерсом (⁵). В обоих этих случаях мервиниту впервые отводится на диаграмме особое и довольно обширное поле. По обоим этим исследованиям, однако же, у нас имеются следующие замечания.

Характерно почти полное отсутствие у Осборна прямых кристаллооптических определений. Так, когда $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и $3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ были погружены в стекло или в мезостазис из продуктов девитрификации, то, вследствие крайней близости кристаллооптики у обеих фаз, он не делал попытки разграничить их между собою. Для выделения их полей на диаграмме служили ему косвенные методы сопряженных линий и наклонного хода (conjugation lines and slopes) кривых ликвидусов. Подобным же образом, не иначе лишь как косвенные соображения, а именно геометрический анализ диаграммы, привели Осборна к заключению о наличии твердых растворов мервинита, до 30%₀ весовых в предельной их концентрации, в двукальциевом силикате. У него не было, с другой стороны, каких-либо данных для предположения о твердых растворах в мервините как двукальциевого силиката, так и форстерита.

У Паркера и Нерса с кристаллооптикой дело обстоит несколько лучше, хотя тоже не безупречно. Так, мервинит различается у них от двукальциевого силиката по более низкому светопреломлению и по характерной двойниковой полосчатости. Последняя, однако, свойственна, как мы знаем, и β -двукальциевому силикату. Линия составов „двукальциевый силикат — окерманит — монтichelлит“, как она проводится авторами, показывает, согласно их мнению, наличие твердых растворов мервинита в $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, с пониженным светопреломлением и почти одноосностью. Очевиден здесь α - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Твердых растворов двукальциевого силиката в мервините не обнаружили, подобно Осборну, также и Паркер и Нерс.

Что касается растворимости $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ в двукальциевых силикатах, то, в известном согласии с Паркером и Нерсом, соответственные твердые растворы в α - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ мы констатировали совсем недавно (¹) в шлаках Челябинского ферро-хромового производства. Надлежит лишь согласовать здесь низкое светопреломление предполагаемого чистого α - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ Паркера и Нерса с более высоким светопреломлением нашего твердого раствора. Возможно предварительно думать, что понижающему действию на эту константу примеси $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ противостояло у нас повышающее действие на нее совместной примеси $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$.

По проблеме растворения $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ в $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ сколько-нибудь заслуживающих доверия данных вообще мы пока не имеем. Напомним лишь о цитированном нами уже в предыдущей нашей статье сообщении Грина⁽³⁾, согласно которому $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ вообще гораздо менее склонен к растворению примесей в нем ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O}$ у Грина), чем это свойственно $\alpha\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Относи-

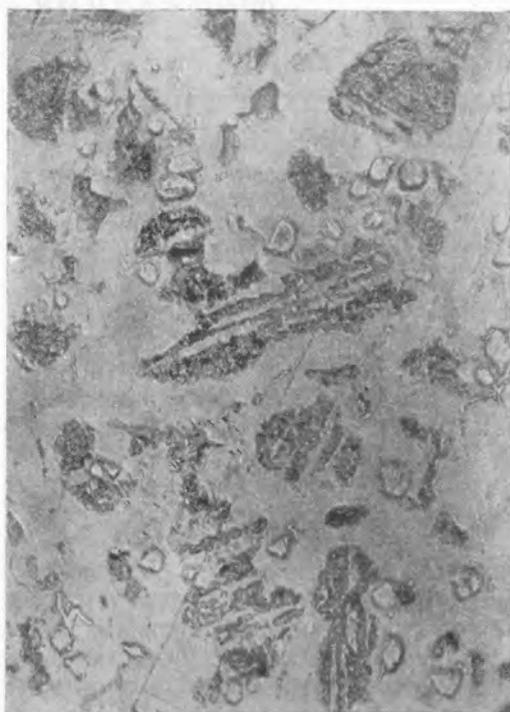


Рис. 1. Микроструктура шлака № 816/61 в полированном шлифе, протравленном водой (48 час.). Темносерые зерна двукальциевого силиката, светлосерые округлые зерна периклаза, серая основная масса — мервинит и мелилит, белое зернышко металла. Отраженный свет, $\times 240$

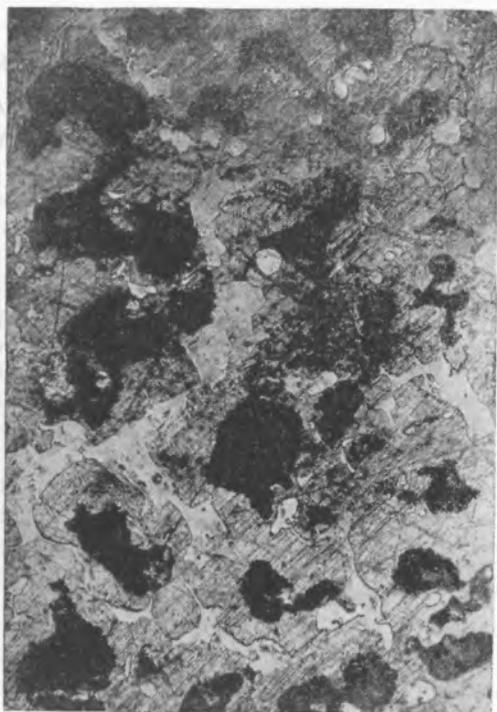


Рис. 2. Микроструктура шлака № 816/61 в полированном шлифе, протравленном 5% водным раствором NH_4Cl (80 сек.). Черные зерна двукальциевого силиката, темносерые зерна (со штриховкой) мервинита, светлосерые ксеноморфные выделения мелилита, светлосерые округленные зернышки периклаза. Отраженный свет, $\times 240$

тельно концентрированные растворы последнего распадались при трансформации растворителя их в β -форму с выделением примесей. Естественны наши ожидания встретить подобные же соотношения и в случае твердых растворов в обеих модификациях двукальциевого силиката.

В связи с приведенными обстоятельствами, а равно и с вопросом о фактическом парагенезисе $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ с мервинитом в тех или иных наших технических продуктах, некоторый и, как нам кажется, весьма немаловажный интерес должно представить только что законченное нами исследование такого парагенезиса в двух параллельных образцах шлаков Чусовского ферро-ванадиевого производства.

Шлаки эти, отвального типа, получались от плавки в футерованной магнезитом дуговой электропечи пятиокси ванадия, с введением в шихту извести, ферросилиция и металлического железа. При охлаждении шлаковой массы в одних случаях она сохраняла свое плотное каменистое строение, а в других рассыпалась от очевидного превращения имевшейся в ней более высокотемпературной α - или β -формы двукальциевого силиката в его более низкотемпературную

γ -форму. Естественно, что когда мы встретились с этим фактом, то у нас немедленно же возник вопрос о причинах такого разнобоя в разных образцах, казалось бы, одного и того же шлака. Первое, что бросилось нам в глаза при микроскопическом исследовании как плотного, так и рассыпавшегося шлака, это — обилие там и здесь мервинита, возникавшего, очевидно, в результате взаимодействия жидкого шлака с магнезитовой футеровкой печи. Мервинит и двукальциевый силикат — это как раз то, что сулило нам известные перспективы в разрешении также и поставленного выше более общего вопроса о взаимоотношениях этих минералов.

Дальнейшее более детальное микроскопическое исследование образца № 816/61 из плотного шлака производилось нами как в проходящем свете, в шлифах и в порошке по иммерсионному методу, так и в отраженном свете, в аншлифах, при травлении последних водой и 5% раствором хлористого аммония. Порошок рассыпавшегося шлака (образец № 74/1004), как само собой понятно, исследовался микроскопически исключительно лишь по иммерсионному методу. В результате всех этих исследований, контролировавшихся валовыми химическими определениями, удалось установить, что оба изученные нами образца, сходные между собой по качественному минералогическому своему составу, сильно различаются в количественно-минералогическом отношении.

Таблица 1

Количественно-минералогический состав шлаков в весовых процентах

Минералы	Образец № 816/61			Образец № 74/1004	
	Подсчет в аншлифах		По хим. анализу	По хим. анализу	
	травл. водой	травл. NH ₄ Cl			
Мервинит	—	63,8	64,67	45,00	
Мелилит:					
2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	} 72,9	10,4	2,15	} 7,48	
2CaO·MgO·2SiO ₂			5,00		9,95
3Na ₂ O·2SiO ₂ . . .			0,33		0,60
2CaO·SiO ₂	20,5	21,5	20,51	37,77	
Периклаз	6,2	4,1	6,20	—	
Металл (ферро-ванадий)	0,4	0,2	0,64	1,82	
Остаток:					
SiO ₂	} —	} —	} —	0,28	
TiO ₂					0,30
Сумма	100,0	100,0	100,00	100,00	

Согласно микроскопии, в состав наших шлаков входят следующие минералы: мервинит ($N_g=1,722 \pm 0,002$; $N_p=1,711$), β -двукальциевый силикат (в № 74/1004 также γ -двукальциевый силикат, $N_g=1,654 \pm 0,003$, $N_p=1,643$), мелилит ($N_e=1,648$; $N_0=1,643$), периклаз ($N=1,730$) и металлический ферро-ванадий. Мервинит и β -двукальциевый силикат оказалось возможным разграничить точно лишь в аншлифах, где водоем травился β -двукальциевый силикат, а мервинит уступал лишь действию раствора хлористого аммония (ср. недавние методические указания на этот счет Сноу (6) и соответственные микрофото наших препаратов, рис. 1 и 2). В проходящем свете, напротив, оба минерала характеризовались одинаково полисинтетическим двойниковым строением; также и светопреломление их различалось настолько не резко, что на границах их почти не ощущалось беккевского эффекта.

Мелилит в проходящем свете обнаруживал обычную свою аномальную интерференционную окраску; константы светопреломления отвечали составу минерала из 70% окерманитовой и 30% геленитовой молекул. В аншлифе, подобно периклазу, он не травился ни водой, ни раствором хлористого аммония. В аншлифах из образца № 816/61,

после травления их водою и NH_4Cl , нами произведены были соответственные количественно-минералогические подсчеты; полученные при этом объемные проценты минералов перечислены вслед затем на весовые, исходя из удельных весов: силикатов 3,2, периклаза 5,0 и металла 7,0. Результаты приведены в колонках 2 и 3 табл. 1.

Таблица 2
Химический состав шлаков

Окислы	Обр. № 816/61	Обр. № 74/1004
SiO_2	33,88	35,00
TiO_2	0,30	0,31
Al_2O_3	0,79	1,56
Fe_2O_3	0,22	0,63
FeO	0,24	0,82
MnO	0,09	0,08
MgO	14,31	6,90
CaO	49,56	52,71
Щелочи	0,20	0,36
V_2O_5	0,75	1,04
П.п.п	—	0,84
Сумма	100,34	100,25

В табл. 2 приведен химический состав шлаков по анализам Р. Е. Арест-Якубович; в колонках 4 и 5 табл. 1 — пересчеты анализов на минералы (после приведения их к 100%). Порядок пересчетов следующий:

1. Образец № 816/61. Все железо и весь ванадий, после освобождения окислов их от кислорода, соединялись в металлический ферро-ванадий; для периклаза и двукальциевого силиката принимались цифры, полученные по подсчету в аншлифе; по глинозему составлялся геленитовый член мелилитового минерала, а окерманитовый его член рассчитывался, исходя из определенного выше соотношения 30:70. После вычета суммы

всех этих цифр из валового состава породы оказался остаток, почти точно отвечающий мервинитовым нормам: $1,6 \text{CaO} \cdot 0,5 \text{MgO} \cdot 1,0 \text{SiO}_2$, лишь с небольшим избытком CaO . Результаты расчета, как видим, весьма удовлетворительно сходятся с непосредственными микроскопическими подсчетами в табл. 1.

2. Образец № 74/1004. Состав мелилита принимался условно таким же, как и для образца № 816/61; по остатку MgO рассчитывался мервинит нормального состава $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$; в итоге остаток отвечал двукальциевому силикату, при избытке SiO_2 лишь в 0,28%.

Выводы. 1. Мервинит в минералогическом составе обоих наших шлаков играет весьма значительную роль.

2. В парагенезисе с ним в этих шлаках находится $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, чистый или содержащий в твердом своем растворе весьма небольшую примесь $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$. У мервинита оказывается, таким образом, противоположность с $\alpha\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, растворяющим относительно охотно $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$.

3. Необходимы очень большие количества мервинита в шлаках для того, чтобы предохранить их от рассыпания в результате превращения β -двукальциевого их силиката в γ -форму при остывании шлаков.

4. Полученные результаты должны быть учтены при дальнейшей разработке диаграммы $\text{CaO}—\text{MgO}—\text{SiO}_2$ в связи с проблемой использования металлургических шлаков в технологии вяжущих.

Поступило
17 III 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. С. Белянкин и В. В. Лапин, ДАН, 51, № 9 (1946). ² J. B. Ferguson and H. E. Merwin, Am. J. Sci., (4), 48, 284, 81, 165 (1919). ³ K. T. Greene, J. Res. Nat. Bur. Stand., 32, 1, 1 (1944). ⁴ E. F. Osborn, J. Am. Ceram. Soc., 26, 10, 321 (1943). ⁵ T. W. Parker and R. W. Nurse, J. Iron and Steel Inst., 148, 2, 475 (1943). ⁶ R. B. Snow, Metals Technology, 14, 4 (1947); Techn. Publ. No. 2167, 1—15.