

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 (<sup>2</sup>)  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ : одно — принадлежащее Осборну (<sup>4</sup>), и другое — опубликованное Паркером и Нерсом (<sup>5</sup>). 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%<sub>0</sub> 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  $\beta$ -двукальциевому силикату. Линия составов „двукальциевый силикат — окерманит — монтичеллит“, 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  $\alpha$ - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ . 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  $\alpha$ - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  мы констатировали совсем недавно (<sup>1</sup>) в шлаках Челябинского ферро-хромового производства. Надлежит лишь согласовать здесь низкое светопреломление предполагаемого чистого  $\alpha$ - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  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<sup>(3)</sup>, 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-

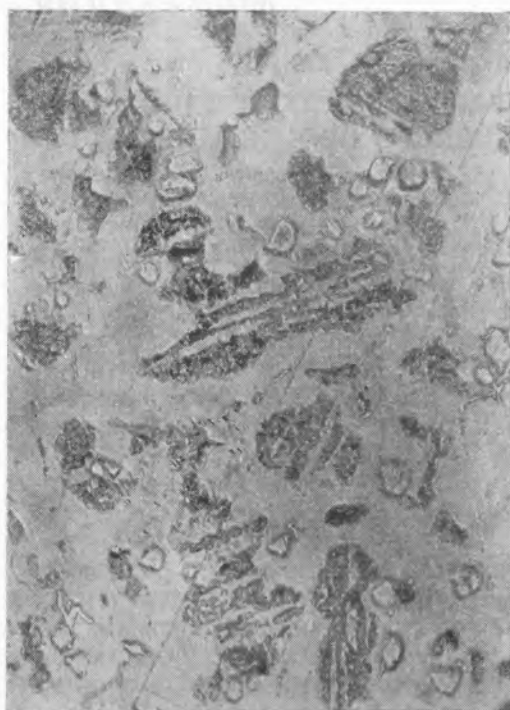


Рис. 1. Микроструктура шлака № 816/61 в полированном шлифе, протравленном водой (48 час.). Темносерые зерна двукальциевого силиката, светлосерые округлые зерна периклаза, серая основная масса — мервинит и мелилит, белое зернышко металла. Отраженный свет,  $\times 240$

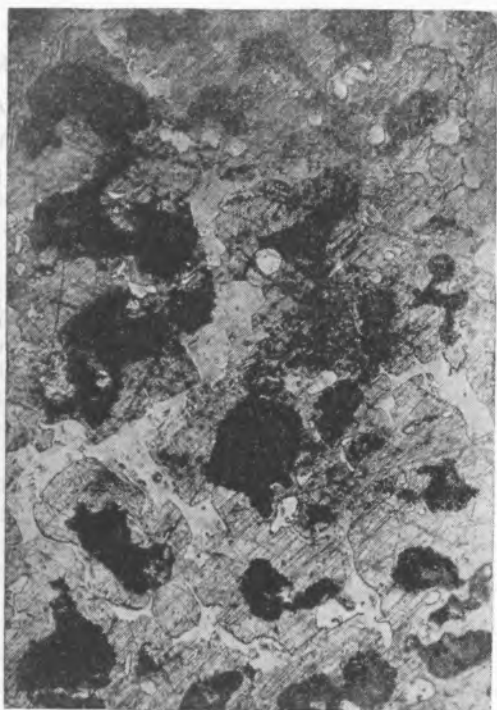


Рис. 2. Микроструктура шлака № 816/61 в полированном шлифе, протравленном 5% водным раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (80 сек.). Черные зерна двукальциевого силиката, темносерые зерна (со штриховкой) мервинита, светлосерые ксеноморфные выделения мелилита, светлосерые округленные зернышки периклаза. Отраженный свет,  $\times 240$

тельно концентрированные растворы последнего распадались при трансформации растворителя их в  $\beta$ -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  $\alpha$ - или  $\beta$ -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 разноречия 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, контро-

Таблица 1  
Количественно-минералогический состав шлаков в весовых процентах

Минералы	Образец № 816/61			Образец № 74/1004	
	Подсчет в аншлифах		По хим. анализу		
	травл. водой	травл. NH <sub>4</sub> Cl		По хим. анализу	
Мервинит . . . . .	—	63,8	64,67	45,00	
Мелилит:					
2CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub>	} 72,9	10,4	2,15	} 7,48	
2CaO·MgO·2SiO <sub>2</sub>			5,00		9,95
3Na <sub>2</sub> O·2SiO <sub>2</sub> . . .			0,33		0,60
2CaO·SiO <sub>2</sub> . . . . .	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 <sub>2</sub> . . . . .	} —	} —	} —	0,28	
TiO <sub>2</sub> . . . . .				0,30	0,31
Сумма . . . . .	100,0	100,0	100,00	100,00	

металлический ферро-ванадий. Мервинит и β-двукальциевый силикат оказалось возможным разграничить точно лишь в аншлифах, где водородом 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  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 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
$\text{SiO}_2$ . . . . .	33,88	35,00
$\text{TiO}_2$ . . . . .	0,30	0,31
$\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	0,79	1,56
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .	0,22	0,63
$\text{FeO}$ . . . . .	0,24	0,82
$\text{MnO}$ . . . . .	0,09	0,08
$\text{MgO}$ . . . . .	14,31	6,90
$\text{CaO}$ . . . . .	49,56	52,71
Щелочи . . . . .	0,20	0,36
$\text{V}_2\text{O}_5$ . . . . .	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  $\text{CaO}$ . 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  $\text{MgO}$  рассчитывался мервинит нормального состава  $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ; в итоге остаток отвечал двукальциевому силикату, при избытке  $\text{SiO}_2$  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  $\beta$ -двукальциевого их силиката в  $\gamma$ -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

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