

## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ РАСПЛАВА ЗОЛЫ КУКЕРСИТА

М. А. КИЙЛЕР

Усовершенствование технологии сжигания прибалтийских горючих сланцев позволяет надеяться на применение в ближайшем будущем метода жидкого шлакоудаления в котельных топках. Связанное с этим обстоятельством появление больших количеств сланцезольных шлаков побудило нас приступить к изучению процессов, протекающих при их охлаждении. Цель работы состояла в получении представления о пригодности сланцезольных расплавов для каменного литья.

Исследованию подвергался расплав золы, полученной при сжигании сланца II сорта из шахты «Кява 2».

Химический состав образовавшегося при плавлении золы стекла\* приведен в табл. 1.

Таблица 1  
Химический состав сланцезольного стекла (в вес. %)

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Всего
33,96	10,17	6,93	41,99	3,31	0,88	0,24	100,48

Опыты проводились в платиновых тиглях или в коробочках из платиновой жести. Пробы золы полностью расплавлялись, а затем выдерживались от 20 минут до 2 часов при различных температурах в интервале от 1260 до 1100° (табл. 2).

После отжига пробы быстро охлаждались (закачивались) на воздухе и подвергались петрографическому исследованию, результаты которого приводятся ниже.

В то время, как проба, отоженная при 1260°, не имела каких-либо признаков кристаллизации, на поверхности пробы, отоженной при 1250°, возникало множество довольно крупных кристаллов, достигавших до 1—1,5 мм в поперечнике (фото 1). В средней части пробы кристаллов возникало во много раз меньше.

При более низких температурах, ввиду большой скорости роста кристаллов, вся масса стекла прорастает крупными, достигающими до 5 мм в поперечнике скелетными формами первично выделяющейся фазы (фото 2). Образующиеся кристаллы имеют очень слабое двупреломление, не превосходящее 0,002, и аномальную синюю (иногда голубую) интерференционную окраску. Среднее значение светопреломления их

\* Образовавшийся на поверхности стекла слой сульфатов был удален.

$N_{cp} = 1,666 \pm 0,003$ . Количество кристаллов при температуре  $1200^\circ$  достигает примерно 40% от объема всей массы.

Таблица 2

Минералогический состав проб, отожженных при различных температурах

№ пробы	Температура отжига в $^\circ\text{C}$	Длительность отжига	Кристаллические фазы в пробе		
			Мелилиты	$\alpha\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\beta\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$
6	1260	2 часа	—	—	—
1	1250	20 мин.	+	—	—
7	1210	20 мин.	+	—	—
8	1210	20 мин. } 1 час } 1 час }	+	+	+
	1190				
3	1250	1 час } 2 часа }	+	+	+
	1200				
4	1150	2 часа } 1 час } 2 часа } 2 часа }	+	—	+
	1250				
	1200				
	1150				
	1100	2 часа }			

Ниже  $1200^\circ$  скелеты превращаются в крупные, таблитчатой формы кристаллы, имеющие хорошо выраженную зональную структуру (фото 3). Среднюю часть кристаллов занимает зона со слабым двупреломлением и таким же светопреломлением, как у скелетных образований. Наружная зона характеризуется как более сильным двупреломлением ( $N_o - N_e = 0,003 \div 0,007$ ), так и более высоким светопреломлением. Показатели светопреломления внешней зоны, определенные в монохроматическом свете ( $\lambda = 589 \text{ m}\mu$ ) для одного кристалла следующие:

$$N_o = 1,677 \pm 0,0005$$

$$N'_e = 1,673 \pm 0,001.$$

Кайма обладает довольно сильным плеохроизмом:

по  $N_o$  — желтый,

по  $N_e$  — бесцветный.

Во внутренней зоне и в скелетных формах кристаллов плеохроизм выражен несколько слабее. Обе зоны имеют одновременное погасание.

Фаза кристаллизуется в квадратной сингонии. Кристаллы оптически одноосны, отрицательны. В некоторых случаях наблюдается аномальная двуосность при малом угле оптических осей. Кристаллы обладают хорошо выраженной спайностью по плоскости  $\{100\}$ , перпендикулярной к оптической оси (фото 1, 3, 5), и слабой спайностью по двум взаимно перпендикулярным плоскостям  $\{110\}$ , параллельным оптической оси (фото 5).

На основании этих данных было установлено, что полученные кристаллы относятся к группе мелилита. Повышенные показатели светопреломления кристаллов, по сравнению с значениями их для смесей из геленита и окерманита, а также желтая плеохроичная окраска кристаллов указывают на наличие в них некоторого количества окислов железа (по-видимому,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), замещающих  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в гелениновой молекуле. Следовательно, данную кристаллическую фазу следует рассматривать как твердый раствор, состоящий из трех компонентов; геленита, железистого геленита и окерманита.

Фото 1.

Кристаллы мелилита в  
поверхностном слое про-  
бы. Закалка при  $1250^{\circ}$ .  
Без анализатора. Увели-  
чено в 45 раз.



Фото 2.

Скелетные формы кри-  
сталлов мелилита. Закалка  
при  $1210^{\circ}$ . С анали-  
затором. Увеличено в  
32 раза.

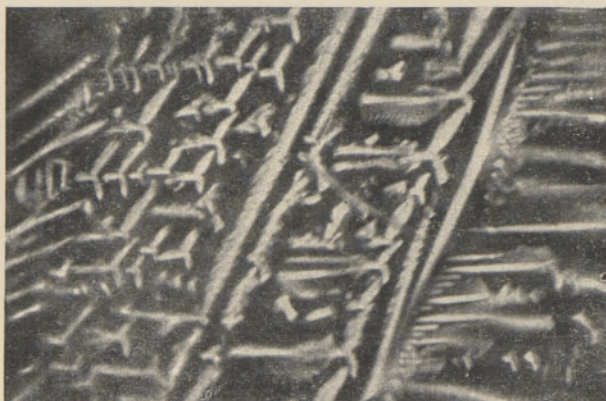


Фото 3.

Таблитчатый кристалл  
мелилита с зональной  
структурой (в середине  
поля). Закалка при  
 $1100^{\circ}$ . С анализатором.  
Увеличено в 47 раз.





Фото 4.

Кристаллы волластонита (длинные иглы). Закалка при  $1100^{\circ}$ . Без анализатора. Увеличено в 86 раз.



Фото 5.

Общий вид закристаллизовавшегося сланцезольного расплава. Кристаллы мелилита (светлые) и волластонита (иглы), стекло (темные участки). Закалка при  $1100^{\circ}$ . Без анализатора. Увеличено в 32 раза.

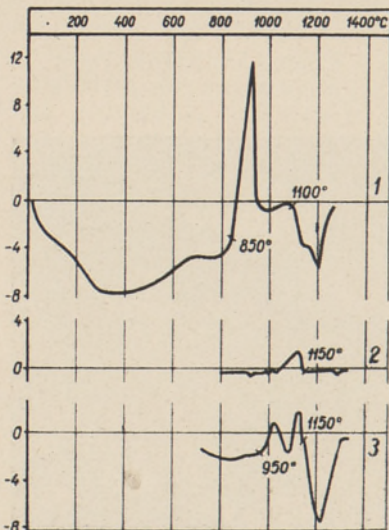
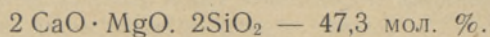
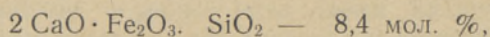
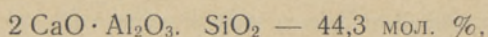


Рис. 1.

Термограммы: 1 — нагревания сланцезольного стекла; 2 — охлаждения сланцезольного расплава; 3 — повторного нагревания стекла.

Так как при дальнейшем понижении температуры из расплава выделяются кристаллы с более интенсивной окраской и более высоким показателем светопреломления, то, исходя из правила Коновалова, можно, очевидно, сделать заключение, что в данной системе твердых растворов наиболее легкоплавким компонентом является не окерманит, а железосодержащий геленит.

Ввиду того, что нам не удалось найти в литературе данных относительно количественной зависимости светопреломления кристаллов мелилита от содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в гелениновой молекуле, а химического анализа отдельных кристаллических фаз не было произведено, оказалось затруднительным определить точный состав образовавшихся мелилитов. Был проведен только приблизительный расчет состава, исходя из предположения, что  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}$ , содержащиеся в расплаве, полностью переходят в состав, соответственно, геленита и окерманита (см. табл. 4). Кроме того было допущено, что количество мелилита, недостающее против подсчитанного в шлифах (55%), покрывается железистым геленитом. В результате проведенного расчета был получен следующий средний состав мелилитов:



Около  $1200^\circ$  происходит интенсивная кристаллизация расплава с выделением двух новых кристаллических фаз, что приводит к окончательному затвердеванию расплава.

Одна из этих фаз образуется в количестве 5—7%, обычно в виде отдельных скоплений удлиненных бесцветных кристаллов с малым положительным углом оптических осей, сильным дупреломлением и следующим светопреломлением:

$$N_g' = 1,653, \quad N_p' = 1,610.$$

Эта фаза была определена как псевдоволластонит ( $\alpha\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ). В пробах, отожженных ниже температуры его полиморфного превращения ( $1160^\circ$ ), количество ( $\alpha\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) уменьшается, составляя при  $1100^\circ$  только 1—2%.

Вторая фаза выделяется в виде длинных игл (фото 4, 5), обнаруживающих хорошую спайность. Кристаллы двусны, оптически отрицательны с положительным и отрицательным удлинением и следующим светопреломлением:

$$N_m = 1,633 \pm 0,003,$$

$$N_p = 1,623 \pm 0,003.$$

Приведенная характеристика кристаллов позволяет нам отнести их к волластониту ( $\beta\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ). Несколько повышенные показатели его светопреломления указывают на присутствие примесей в кристаллах. Наличием примесей можно, по-видимому, объяснить и существование  $\beta\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$  в области устойчивые  $\alpha$ -формы.

Количество волластонита в полностью закристаллизовавшихся пробах (закалка при  $1150^\circ$ ) составляет около 25%. В процессе дальнейшего охлаждения количество его увеличивается за счет перехода  $\alpha\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$  в  $\beta$ -форму, возрастая при  $1100^\circ$  до 30%.

В процессе кристаллизации состав остаточного расплава сильно меняется. Ввиду того, что выделяющиеся кристаллические фазы (волластонит, мелилит) не содержат или содержат очень мало  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , последние накапливаются в остаточном расплаве, о чем свидетельствуют сильные

изменения оптических свойств остеклованной части проб. Изменение показателя преломления и окраски стекла в зависимости от температуры закалки пробы показано в табл. 3.

Таблица 3

Изменение свойств остеклованной части в отожженных пробах

№ пробы	Температура закалки в °С	Показатель светопреломления стекла, $n_D$	Окраска стекла
6	1260	1,668	Желтая
1	1250	1,668	Желтая
7	1210	1,670±0,002	Желтая
8	1190	1,700±0,030	Темно-желтая
3	1150	1,715±0,015	От темно-желтой до коричневой
4	1100	1,745±0,010	Темно-коричневая

Из данных табл. 3 следует, что в области, где выделяются только мелилиты и расплав имеет еще хорошую подвижность, происходит быстрая гомогенизация последнего. Но в области интенсивной кристаллизации (около 1200°), когда наряду с мелилитом начинает выделяться и волластонит, возникают неоднородности в составе жидкой фазы. При дальнейшем охлаждении пробы эти неоднородности в значительной мере выравниваются, что происходит, по-видимому, за счет выделения добавочных количеств кристаллов. Количество расплава (стекла) в пробе, закаленной при 1100°, составляет около 15%.

Исходя из данных химического состава и количества отдельных кристаллизующихся фаз, нами был произведен приблизительный расчет (табл. 4) химического состава остаточного расплава при 1100°, который показал, что расплав должен состоять из 30% SiO<sub>2</sub>, 37% CaO, 27% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 6% щелочей. При этом предполагалось, что щелочи (в основном K<sub>2</sub>O) в состав мелилита не входят. На наличие щелочей в остаточном расплаве указывает также более низкая по сравнению с теоретической (1200—1250°) температура его затвердевания (ниже 1100°).

Таблица 4

Пересчет химического состава расплава на минералы

Окислы	Вес. %	Молекулярные отношения	Геленит	Окерманит	Железистый геленит	Волластонит	Остаточный расплав
SiO <sub>2</sub>	36,96	0,615	0,096	0,164	0,018	0,260	0,077
CaO	41,99	0,750	0,192	0,164	0,036	0,260	0,098
MgO	3,31	0,082	—	0,082	—	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,17	0,096	0,096	—	—	—	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,93	0,043	—	—	0,018	—	0,025
K <sub>2</sub> O	0,88	0,009	—	—	—	—	0,009
Итого, вес. %	100,24		26,71	22,35	5,98	30,22	14,98
				55,04			

Для проверки правильности определенного таким путем минералогического состава закристаллизовавшегося расплава был применен метод

рентгеноструктурного анализа. Исследованию подвергались пробы 7 и 8 (табл. 2) с температурой закалки соответственно 1210 и 1190°. Полученные дебаграммы\* (интенсивность линий и межплоскостные расстояния приведены в табл. 5) указывают на наличие в пробах минерала из группы мелилита. При этом в пробе 7 отмечается преобладание геленита над окерманитом в мелилитовой молекуле, а в пробе 8 — наоборот. Волластонит рентгенографически обнаружен не был. Сильный фон рентгенограмки пробы 7 свидетельствует о наличии в ней большого количества аморфного вещества. Следовательно, данные рентгеноструктурного анализа в общих чертах согласуются с результатами петрографического анализа.

Таблица 5

Дебаграммы отожженных проб с температурой закалки 1210° (проба 7) и 1190° (проба 8)

Проба 7		Проба 8	
<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>
3,14	ср	3,71	сл
3,05	ср	3,31	сл
2,97	о. сл	3,22	сл
2,84	о. с	3,16	сл
2,40	ср	3,09	сл
2,29	сл	2,98	сл
2,03	ср	2,86	о. с
1,936	ср	2,72	о. сл
1,867	о. сл	2,55	сл
1,827	сл	2,47	ср
1,760	с	2,41	ср
1,679	о. сл	2,31	сл
1,563	ср	2,20	сл
1,470	о. сл	2,04	ср
1,435	сл	1,993	о. сл
1,412	о. сл	1,946	ср
1,388	ср	1,881	о. сл
1,301	сл	1,837	ср
1,297	о. сл	1,765	с
1,255	сл	1,722	сл
1,240	сл	1,644	сл
1,184	о. сл	1,612	сл
1,156	о. сл	1,539	о. сл
1,125	о. сл	1,519	сл
1,099	сл	1,485	сл
1,088	о. сл	1,465	сл
1,026	о. сл	1,440	сл
		1,392	ср
		1,372	о. сл
		1,332	сл
		1,298	сл
		1,260	сл
		1,244	сл
		1,184	о. сл
		1,100	о. сл
		1,040	о. сл
		1,025	о. сл

Условные обозначения: сл — слабая; о. сл — очень слабая; ср — средняя; с — сильная; о. с — очень сильная

\* Рентгеноструктурный анализ проведен младшим научным сотрудником Х. Кульдма.

Для установления хода кристаллизации сланцезольных расплавов в первом приближении можно применить диаграмму состояния трехкомпонентной системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , замещаая  $\text{CaO}$  суммой  $\text{RO}=\text{CaO}+\text{MgO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  суммой  $\text{R}_2\text{O}_3=\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Кристаллизация изучаемого расплава по этой диаграмме должна происходить первоначально с выделением геленита (мелилитов), а затем при одновременном выделении как геленита, так и волластонита. Таковую же картину мы наблюдаем в действительности, причем температуры выделения отдельных фаз по сравнению с данными диаграммы несколько понижены.

С помощью диаграммы можно приблизительно предсказать и ход кристаллизации расплавов иного состава. Из более кислых расплавов кроме мелилитов и волластонита должен выделиться также и анортит, причем порядок выделения отдельных фаз может изменяться. Так, например, нами было отмечено выделение псевдоволластонита в качестве первой фазы из расплава, обогащенного  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  за счет разъедания стенок фарфорового тигля расплавом. С другой стороны, при добавлении к сланцевой золе  $\text{CaO}$  из расплава будет выделяться в качестве третьей фазы  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . Кристаллизация из расплава преимущественно гидравлически активных минералов —  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , алюминатов и ферритов кальция — должна происходить при содержании в нем около 65%  $\text{CaO}$ . Такой расплав можно получить при совместном плавлении сланцевой золы с 70% извести. Смесь подобного состава может служить основной для получения плавяного портландцемента.

Ввиду того, что закристаллизованные материалы из силикатных расплавов часто получают не путем охлаждения расплава в формах, а путем отжига изделий при более низких температурах, необходимо знать не только температуру кристаллизации расплава, но и тот температурный интервал, в котором вообще может происходить кристаллизация расплава (стекла).

Имея в виду, что исследуемый расплав, как и все силикатные составы основного характера, обладает сравнительно большой кристаллизационной способностью, мы применили для предварительного определения температурного интервала интенсивной кристаллизации термографический метод исследования.

Исследуемая проба — сланцезольное стекло, полученное при быстром охлаждении расплава, и инертное вещество — прокаленная окись алюминия, помещались в платиновые тигли и нагревались со скоростью  $10^\circ$  в минуту. Температура измерялась платина-платинородиевыми термопарами. Термограммы были сняты при нагревании стекла до температуры плавления, при охлаждении расплава и при нагревании частично закристаллизованного вещества. Соответствующие дифференциальные кривые приведены на рис. 1.

Процесс нагревания стекла (кривая 1) характеризуется наличием большого экзотермического эффекта при  $850^\circ$ , связанного с выделением внутренней энергии стекла\* и частичной кристаллизацией его. При  $1100^\circ$  отмечается начало размягчения стекла.

Кристаллизация расплава при охлаждении его (кривая 2) начинается при  $1150^\circ$ ; при понижении же температуры ниже  $1000^\circ$  она прекращается. Вторичное нагревание (кривая 3) ведет к дополнительной кристаллизации вещества. Плавление его начинается около  $1150^\circ$ .

Из приведенных данных следует, что хорошая кристаллизация сланце-

\* Н. А. Торопов и Б. В. Волконский. О гидравлической активности гранулированных шлаков. Доклады АН СССР, т 66, № 1, 1949.



зольного расплава (при охлаждении) или стекла (при нагревании) происходит только в температурном интервале от  $1000^{\circ}$  до  $1150^{\circ}$ .

Для определения температуры максимальной способности кристаллизации исследуемого стекла нами был применен метод принудительной кристаллизации Пономарева. Для проведения опытов была построена и проградуирована градиентная печь. Штабик исследуемого вещества помещался в печь в фарфоровой лодочке. После двухчасовой выдержки лодочка вместе с содержимым быстро охлаждалась в воде.

При температуре  $1160^{\circ}$  в лодочке наблюдался переход от полностью закристаллизованного стекла с выпуклой поверхностью (первоначальная форма штабика) к расплаву с вогнутой поверхностью. Указанную температуру перехода от твердого стекла к расплаву — температуру «нулевого мениска» — можно считать температурой максимальной кристаллизации вещества.\*

Для уточнения кристаллизационной способности сланцезольного стекла нами были проведены опыты по отжигу литых образцов. Результаты опытов показывают, что при отжиге ниже  $900^{\circ}$  кристаллизация стекла происходит очень медленно. Например, при  $880^{\circ}$  скорость роста кристаллической корки на поверхности образцов составляет всего лишь доли миллиметра в час. По мере повышения температуры отжига скорость кристаллизации увеличивается, достигая при  $1000^{\circ}$  уже 3 см в час. Такая скорость вполне приемлема для промышленного получения закристаллизованных камней.

Если до литья в расплав ввести механическую затравку, например в виде хромитовой пыли, то температуру отжига можно снизить примерно на  $100^{\circ}$ , т. е. до  $850$ — $900^{\circ}$ . Вследствие того, что сланцезольное стекло при этих температурах уже деформируется, отжиг изделий следует проводить в формах.

Закристаллизованный сланцевый камень обладает очень низкой химической стойкостью — около 80% (по ГОСТ 473-53\*\*). Для получения более стойкого материала следует применять более кислое сырье. Например, стекло, полученное при плавлении смеси, состоявшей из 70% золы кукурсита и 30% золы диктионемового сланца (44,4%  $\text{SiO}_2$  и 28,7%  $\text{CaO}$ ), дало при кристаллизации материал с кислотостойкостью в 93%.

Дополнительные опыты, проведенные с расплавом указанного состава, показали, что при  $1000^{\circ}$  кристаллизация его происходит очень медленно. Кристаллическая корка на поверхности образцов увеличивается со скоростью не более 1 мм в час. Во внутренней части образцов имеются лишь отдельные немногочисленные сферолиты. Добавка порошка хромита несколько ускоряет кристаллизацию, но все же температура отжига должна быть не ниже  $1000^{\circ}$ . Поэтому для получения полнокристаллических изделий из подобного сырья кристаллизацию их следует проводить при очень медленном охлаждении жидкого расплава.

## Выводы

1. Кристаллизация сланцезольного расплава начинается при  $1255^{\circ}$  с выделением кристаллов мелилита, вслед за которыми при  $1200^{\circ}$  появляются псевдоволластонит и волластонит.

\* М. А. Безбородов и И. А. Конопелько. Кристаллизационная способность стекол, синтезированных на основе легкоплавких глин Белорусской ССР. Доложено на пятом совещании по экспериментальной и технической минералогии и петрографии в марте 1956 г.

\*\* Определяется вес остатка пробы (зёрна крупностью  $0,5 \div 1,0$  мм) после обработки ее кипящей концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в течение 1 часа.

2. Количество закристаллизовавшейся массы при отжиге в течение 2 часов при температуре  $1100^{\circ}$  достигает 85%.

3. Кристаллизация стекла протекает наиболее интенсивно в интервале температур  $1100-1150^{\circ}$ , когда масса еще продолжает оставаться пластичной. Поэтому отжиг изделий необходимо проводить при медленном охлаждении расплава, залитого в формы.

4. Добавка 1% хромитового порошка позволяет снизить температуру отжига на  $80-100^{\circ}$ .

5. Для повышения кислотостойкости литых изделий в расплав необходимо вводить кислые добавки, например 30% и больше зола диктионемового сланца.

Работа выполнена под руководством заведующего сектором физико-химических исследований Института строительства АН ЭССР доктора геолого-минералогических наук Н. Л. Дилакторского.

*Институт строительства и строительных материалов  
Академии наук Эстонской ССР*

Поступила в редакцию  
28 IX 1956

## KUKERSIIDITUHA SULAMI KRISTALLISATSIION

M. KIILER

*Resüme*

Kukersiidituha sulami kristallisatsiooniuurimiseks sulatati tuhk ja hoiti seda erinevates temperatuurides ( $1260-1100^{\circ}$ ) 20 minutist kuni 2 tunnini (tab. 2).

Sulami kristalliseerumine algab  $1255^{\circ}\text{C}$  juures meliliidi gruppi kuuluvate tahke lahuse tüüpi kristallide eraldumisega (foto 1). Suurema allajahutuse korral eralduvad skelett-struktuuriga (foto 2) või plaadikujulised tsonaalse iseloomuga kristallid (fotod 3 ja 5). Kristallide seesmine osa on nõrga kaksikmurdumisega ( $\Delta N = 0,000 \div 0,002$ ; keskmine murdumisnäitaja  $N_k = 1,666 \pm 0,003$ ), kuna välises tsoonis on suurem kaksikmurdumine ( $\Delta N = 0,003 \div 0,007$ ) ja ka suurem murdumisnäitaja ( $N_o = 1,677$  ja  $N'_o = 1,673$ ). Meliliidi kristallidele on iseioomulik pleokroism valgust ( $N_o$ ) kollaseni ( $N'_o$ ).

$1200^{\circ}\text{C}$  juures toimub sulami peaaegu täielik kristalliseerumine, kusjuures meliliitide kõrval eralduvad veel pseudovollastoniit pikerguste ja vollastoniit nõelakujuliste kristallidena (fotod 4 ja 5). Valguse murdumisnäitaja ja värvuse muutumine kristalliseerumata (klaasja) osa kristallisatsiooniprotsessi käigus on ära toodud tabelis 2. Üksikute kristalliliste faaside koostised ja hulgad on antud tabelis 3, nende struktuuri kohta röntgenograafilisel teel saadud andmed — tabelis 4.

Valatud kivide valmistamisel kukersiidituha sulamist tuleks kristallisatsiooniprotsess läbi viia  $1000 \div 1150^{\circ}\text{C}$  juures, 1% tolmukujulist kromiiti lisades aga ligikaudu  $100^{\circ}\text{C}$  võrra madalamal temperatuuril. Kuna temperatuuridel üle  $800^{\circ}\text{C}$  valatud mass allub deformatsioonile, saab teda kuumutada ainult vormides.

*Eesti NSV Teaduste Akadeemia  
Ehituse ja Ehitusmaterjalide Instituut*

Saabus toimetusse  
28. IX 1956

# CRYSTALLIZATION OF KUKERSITE ASH MELTS

M. KIILER

## Summary

For the investigation of the crystallization of Kukersite ash melts the method of consequent protracted (from 20 min. to 2 hr.) isothermal heatings under different temperatures (1260—1100° C) was effected.

The crystallization of the melt begins at 1255° C with a formation of crystals of solid solution type belonging to the melilite group (photo 1). In cases of greater supercooling a formation takes place of skeleton (photo 2) or plate-shaped zonal crystals (photos 3 and 5). The inward part of the crystals is of a weak birefringence ( $\Delta N = 0,000 \div 0,002$ ; average refraction index  $N_k = 1,666 \pm 0,003$ ), while in the outward zone there is a greater birefringence ( $\Delta N = 0,003 \div 0,007$ ) as well as a greater refraction index ( $N_o = 1,677$  and  $N'_o = 1,673$ ). A characteristic feature of melilite crystals is a pleochroism from white ( $N_e$ ) till yellow ( $N_o$ ).

At 1200° C a nearly entire crystallization of the melt takes place, whereat beside the melilites there also appear pseudowollastonite in the form of oblong, and wollastonite in the form of needle-shaped crystals (photos 4 and 5). The refraction index of the noncrystallized (vitrified) part and its colour change in the course of the crystallization process are given on table 2. The composition and quantities of separate crystal phases are given on table 3, the roentgenographic structure analysis data — on table 4.

When manufacturing cast stones from Kukersite ash melts the crystallization process should be carried out at 1000—1150° C, but in cases of an 1% addition of pulverized chromite at about 100° C lower temperatures. As at temperatures exceeding 800° C the cast mass is liable to distortions, it should be heated exclusively in moulds.

*Academy of Sciences of the Estonian SSR,  
Institute of Building and Building-Materials*

Received  
Sept. 28, 1956