

турой (рис. 3), а на дифрактограммах имеет место высокая интенсивность пиков рентгеновского спектра. Это свидетельствует о завершенности процесса кристаллизации образцов, что подтверждается также высокими значениями свойств петроситалла [3].

Таким образом, с ростом концентрации оксидов железа увеличивается количество хромжелезистых шпинелидов, которые способствуют более полной кристаллизации в стекле пироксеновой фазы. Сильно выраженная способность к изоморфному замещению в кристаллической решетке пироксенов играет существенную роль при получении стеклокристаллических материалов на основе многокомпонентных стекол из горных пород и способствует получению материала почти с мономинеральной кристаллической фазой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жунина Л.А., Шарай В.Н., Новикова Е.З. Получение стеклокристаллического материала на основе легкоплавких глин без последующей термической обработки. — В кн.: Стекло и силикатные материалы. Минск, 1962, с. 110—118.
2. Кристаллизационная способность стекол, синтезированных на основе легкоплавких глин/Л.А. Жунина, В.Н. Шарай, В.Ф. Цитко, Н.Н. Хрипкова. — В кн.: Синтез стекол и силикатных материалов. Минск, 1963, с. 55—69.
3. Жунина Л.А., Пашкевич В.Н., Дашинский Л.Г. Исследование влияния условий термообработки на свойства кристаллизующегося стекла. — В кн.: Стекло, ситаллы и силикаты. Минск, 1982, вып. 11, с. 86—90.
4. Котлова А.Г. Некоторые данные по кристаллизации базальтовых и пироксеновых расплавов и стекол. — Труды ин-та геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии АН СССР, 1958, вып. 30, с. 56—87.
5. Минералообразование в процессе кристаллизации шлакосодержащего ситалла пироксенового состава/Л.А. Жунина, С.Е. Баранцева, Ю.М. Костюнин, Л.Г. Дашинский. — В кн.: Эксперимент в области технического минералообразования. М., 1975., с. 68—75.
6. Кручинин Ю.Д., Белоусов Ю.Л. Исследование кристаллизации железосодержащих стекол методом инфракрасной спектроскопии. — В кн.: Строение и свойства стеклокристаллических материалов на основе горных пород и шлаков. Чимкент, 1974, с. 76—81.

УДК 660.01

С.Е. БАРАНЦЕВА, канд.техн.наук (БТИ),
И.Н. ОДЕЛЬСКАЯ (БПИ)

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКЛА СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZnO} - \text{MgO} - \text{Na}_2\text{O}$ В ПРОЦЕССЕ ЕГО СИТАЛЛИЗАЦИИ

Информация о структурных превращениях, происходящих в силикатных стеклах, полученная различными методами, может быть значительно расширена и дополнена с помощью применения метода ИК-спектроскопии.

Объектом настоящего исследования явилось стекло системы $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZnO} - \text{MgO} - \text{Na}_2\text{O}$, прошедшее термическую об-

работку в интервале температур 650–1100 °С с шагом варьирования 50 °С и выдержкой на каждой температурной экспозиции 2 ч. Анализ полученных результатов проводился на основании проведенных ИК-спектроскопического и рентгенофазового исследований в комплексе с определением структурно-чувствительных свойств образцов.

Влияние температуры термообработки на фазовый состав и свойства продуктов кристаллизации стекла изучалось нами ранее [1]. Метод ИК-спектроскопии позволил расширить представление о динамике структурных превращений, происходящих в стекле в процессе термообработки, и определить основные этапы его кристаллизации.

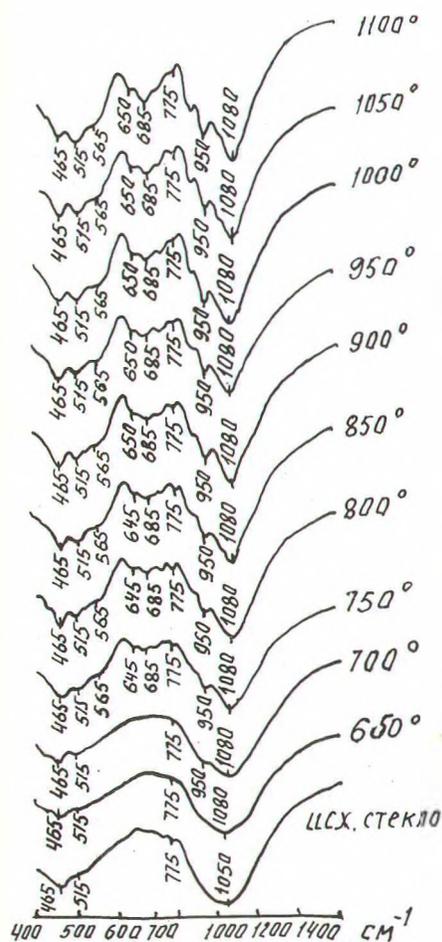
ИК-спектры поглощения снимались на приборе ИКС-14А в диапазоне 400–1600 см⁻¹. При интерпретации инфракрасных спектров использованы спектроскопические критерии определения ко-

ординационного состояния катионов, типа анионного радикала и формирующейся кристаллической фазы по характеру, виду и набору характеристических полос поглощения, связанных с колебаниями определенных связей в структурных группировках [2–4].

Как видно из рис. 1, наиболее существенные изменения ИК-спектров происходят в трех температурных интервалах.

До 700 °С ИК-спектры представлены двумя широкими полосами поглощения — в области 900–1200 и 400–600 см⁻¹ с основными максимумами 1050–1080 и 460–470 см⁻¹ соответственно. Первая может свидетельствовать о присутствии практически не нарушенных связей Si—O—Si, т.е. тетраэдров с высокой степенью полимеризации, и характеризует строение основного кремнекислородного каркаса стекла. Вторая может быть обусловлена валентными

Рис. 1. ИК-спектры поглощения цинк-содержащего стекла и продуктов его термообработки.



колебаниями O—Si—O, характерными для каркасных силикатов [3].

Имеющаяся слабовыраженная полоса поглощения в области 515 см⁻¹ в равной мере может быть отнесена и к деформационным колебаниям Si—O—Si, и к валентным колебаниям Mg—O и Zn—O [5, 6]. Наличие слабой полосы поглощения в области 775 см⁻¹ может свидетельствовать о присутствии в структуре стекла группировок [AlO₄]. Однако не исключено и присутствие групп [AlO₆], которым присуща полоса поглощения в области 500–680 см⁻¹ [2, 3].

Можно сделать заключение, что исходное стекло имеет микронеоднородное строение, связанное с наличием в его составе структурных группировок различного типа. Низкотемпературная термообработка стекла до 750 °С усиливает его структурную неоднородность, вызванную капельной ликвацией, которая обусловлена наличием 15 мас. % цинка в составе стекла [7]. Данные рентгенофазового анализа (рис. 2) подтверждают отсутствие кристаллических фаз в образцах при термообработке до 750 °С. Изменение же показателей свойств (рис. 3) связано, по-видимому, со структурными перестройками ликвационного характера [7].

При температуре термообработки 750 °С отмечаются значительные изменения в характере ИК-спектров, что выражается в четкой дифференциации и усилении максимумов 1080, 950, 775, 515, 465 см⁻¹, а также в появлении новых — 885, 740, 685, 645 и 560 см⁻¹. Это связано с началом кристаллизации энстатита и подтверждается данными РФА (см. рис. 2).

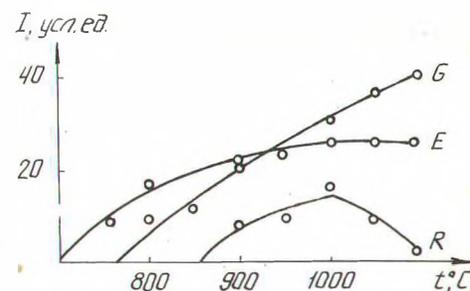


Рис. 2. Интенсивность 100 %-ных максимумов энстатита (E), ганита (G) и рутила (R) по данным РФА.

При температуре термообработки 850 °С ИК-спектр (см. рис. 1) становится аналогичным ИК-спектру эталонного энстатита [8] (основные максимумы поглощения 1125, 950, 885, 695, 620, 515, 490, 450 см⁻¹).

Полоса поглощения с максимумом 740 см⁻¹ может быть связана с присутствием тетраэдрически координированного алюминия или с образованием связи Si—O—Al^{IV} [2]. Это подтверждается рентгенофазовым анализом (см. рис. 2), который в продуктах кристаллизации, наряду с энстатитом MgSiO₃, обнаруживает и га-

нит $ZnAl_2O_4$. Дальнейшее повышение температуры термообработки вплоть до $1080^\circ C$ существенных изменений в характер ИК-спектров не вносит (см. рис. 1), поскольку основные кристаллические фазы уже сформированы (см. рис. 2). Значения исследуемых свойств при температуре термообработки $850^\circ C$ приближаются к оптимальным (см. рис. 3).

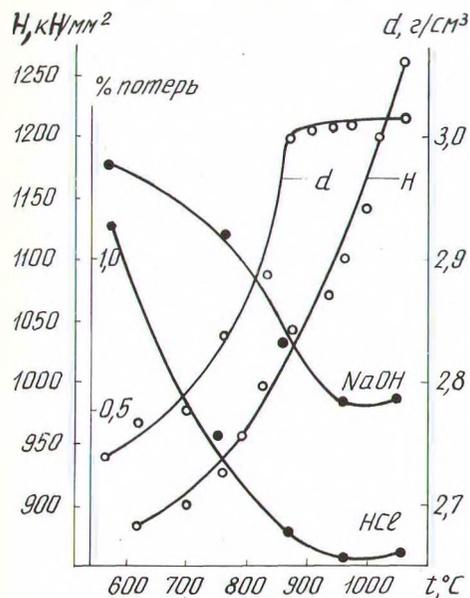


Рис. 3. Изменение свойств продуктов кристаллизации цинксо­держашего стекла в процессе его термообработки: d — плотность; H — микротвердость; HCl — кислотостойчивость; $NaOH$ — щелочеустойчивость.

2. Интенсивная кристаллизация стекла с формированием основных кристаллических фаз — энстатита $MgSiO_3$ и ганита $ZnAl_2O_4$ ($750\text{--}850^\circ C$), вызывающая резкое изменение характера ИК-спектров поглощения и сопровождающаяся значительным улучшением структурно-чувствительных свойств.

3. Дальнейшее увеличение количества основных кристаллических фаз ($900\text{--}1100^\circ C$) при одновременном формировании небольшого количества рутила TiO_2 и завершение процесса кристаллизации стекла. На этом этапе термообработки ($900\text{--}950^\circ C$) изучаемые свойства стеклокристаллического материала имеют оптимальное значение.

Проведенное комплексное исследование позволило получить наиболее полную информацию о структурно-фазовых превраще-

на ИК-спектрах образцов, прошедших термообработку при температуре $900^\circ C$, имеющаяся полоса поглощения в области $400\text{--}500\text{ см}^{-1}$ может быть отнесена к колебаниям связей в группах $[TiO_6]$. Она указывает на наличие новой кристаллической фазы рутила TiO_2 , что также подтверждается данными рентгенофазового анализа (см. рис. 2).

Таким образом, на основании проведенного исследования процесс кристаллизации цинксо­держашего стекла пироксенового состава можно разделить на три этапа:

1. Предкристаллизационный период (до $750^\circ C$), характеризующийся активной ликвацией и перераспределением связей, что обуславливает начало кристаллизации стекла.

ниях, происходящих в стекле в процессе его ситаллизации, что является основным критерием направленного ситаллообразования и программирования свойств стеклокристаллического материала.

ЛИТЕРАТУРА

- О д е л ь с к а я И.Н. Зависимость фазового состава, структуры и свойств цинксо­держашего стекла от температуры термообработки. — В кн.: Стекло, ситаллы и силикаты. Минск, 1977, вып. 6, с. 105.
- К о л е с о в а В.А. Инфракрасные спектры поглощения малощелочных и бесщелочных алюмосиликатных стекол. — Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1965, т. I, № 3, с. 445.
- П л ю с н и н а И.И. Инфракрасные спектры силикатов. — М., 1967. — 189 с.
- Б о л д ы р е в А.И. Инфракрасные спектры минералов. — М., 1976. — 189 с.
- К о л е с о в а В.А. Исследование инфракрасных спектров поглощения силикатных стекол, содержащих магний. — Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1965, т. I, № 11, с. 2020.
- К о л е с о в а В.А. Исследование инфракрасных спектров поглощения цинково-силикатных стекол. — Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1967, т. III, № 9, с. 1644.
- Ж у н и н а Л.А., О д е л ь с к а я И.Н., К о в т у н е н к о З.Ю. Исследование кислотоустойчивости цинксо­держашего стекла в процессе термообработки. — Изв. АН БССР. Сер. Хим. наук, 1978, № 3, с. 115.
- Т о р о п о в Н.А., Х о т и м ч е н к о В.С. Кристаллизация и распад твердых растворов в системе $MgSiO_3\text{--}CaMgSi_2O_6$. — Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1966, т. II, № 5, с. 907.

УДК 666.942.017

В.Н. ЯГЛОВ, д-р хим.наук,
Г.А. БУРАК,

В.Д. МАЗУРЕНКО, канд.техн.наук,
Г.В. ГОРЮНОВА, Т. С. КУНИЦКАЯ (БТИ)

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА, ПОЛУЧЕННОГО НА ОСНОВЕ ЗОЛ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ БЕЛОРУССИИ

Применение топливных зол и шлаков как компонента сырьевой смеси может дать цементным заводам следующие преимущества [1]:

1. При химическом составе золошлаковых материалов, благоприятном с точки зрения введения в сырьевую смесь конкретного цементного завода, могут быть улучшены условия обжига сырьевой шлама и химико-минералогический состав клинкера, а соответственно, и качество цемента.

2. В случае применения зол и шлаков с повышенным содержанием CaO оказывается возможным существенно уменьшить содержание карбонатного компонента в сырьевой смеси и тем самым увеличить выход клинкера, снизить удельный расход топлива на его обжиг.