

УДК 666.266

Гобкова Н.М., д-р техн. наук, проф., Баранцева С.Е., канд. техн. наук, ст. науч. сотр.,
Кравчук А.П., асп. (Белорусский государственный технологический университет)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ ГРАНИТОИДОВ

Высокоизносоустойчивые стеклокристаллические и керамические материалы находят широкое применение во многих отраслях техники и промышленности, связанных с работой деталей и узлов в условиях воздействия трения различной природы. Получение изделий из технических ситаллов связано, как правило, с использованием дефицитных технических оксидов (BaO , SrO , ZrO_2 , TiO_2 , Li_2O и др.), а из технической спеченной керамики – с высокотемпературными процессами её синтеза (1500–1600 °С).

Поиск рациональных и эффективных путей расширения минерально-сырьевой базы для стекольной промышленности и проведенные нами в этом направлении исследования [1] показали, что стекла на основе гранитоидов Микашевичского месторождения Республики Беларусь представляют собой значительный интерес для получения стеклокристаллических материалов – петроситаллов и каменного литья с пироксеновой кристаллической фазой, обеспечивающей высокие износоустойчивость и механические свойства. Кристаллический фундамент Юга Беларуси слагается из ряда горных пород, включающих диориты, гранодиориты, кварцевые долериты, граниты, лейкограниты, объединенные общим названием «гранитоиды», а специфика их залегания – внедрение тел пород друг в друга обуславливает усреднение их при добыче и производстве дорожного щебня. Дополнительное усреднение гранитных отсеков происходит в процессе рассева некондиционных фракций, часть из которых находит применение в качестве добавки в бетоны, а мелкие фракции улавливаются циклонами. Поэтому усредненный химический состав гранитоидных отсеков относительно постоянен и представлен следующими оксидами (мас. %): SiO_2 60,2; Al_2O_3 15,2; TiO_2 0,9; $(\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 8,6; CaO 4,3; MgO 3,2; Na_2O 2,45; K_2O 4,4; MnO 0,2; P_2O_5 0,35; S 0,1.

Анализ химического состава отсеков позволил сделать вывод о том, что на их основе при дополнительном введении MgO и CaO можно получить стекла, образующие при кристаллизации пироксеновую фазу в виде твердого раствора на основе диопсида общей формулы $\text{CaMg}(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$.

Однако, значительное содержание оксидов железа в гранитоидах может внести существенные коррективы в процесс формирования и активизации выделения пироксеновых фаз. Активное влияние оксидов железа на процессы фазообразования было отмечено нами ранее при исследовании стекол, синтезированных на основе диабазов [2], однако, остается невыясненным структурное положение оксидов железа при формировании стеклокристаллических материалов, то есть, входят ли они в состав кристаллической фазы или остаются в стекловидной.

Нами исследовались стекла, полученные в системе «гранитоиды- CaO - MgO » с дополнительным введением технологической добавки 5 % Na_2O и 1 % Cr_2O_3 как стимулятора кристаллизации. Опытные стекла варились при 1420-1450 °С и обладали хорошими технологическими свойствами.

Для исследования было выбрано стекло СГ, как обладающее наибольшей склонностью к образованию ситаллоподобной структуры в широком интервале температур 760-1050 °С при отсутствии деформации и оплавления, что подтверждено результатами градиентной кристаллизации.

Дифференциально-термический анализ оптимального стекла СГ, синтезированного на основе шихты, содержащей 85 % гранитоидов, показал, что процесс кристаллизации стекла при нагревании от 20 до 1000 °С со скоростью 10 °С/мин происходит в очень узком температурном интервале (730-800 °С) и характеризуется низким значени-

ем энергии активации ($E=330$ кДж/моль), которая рассчитана по параметрам кривой ДТА.

Специфика исследований структурных и фазовых превращений, происходящих в стекле при его ситаллизации, заключалась в проведении одно- и двухстадийных режимов термической обработки, температурные экспозиции которых изменялись от 700°C до 850°C с возрастанием значений через каждые 30°C . При двухстадийном режиме добавлялась предкристаллизационная изотермическая выдержка, общепринятая в ситалловой технологии, вблизи температуры начала размягчения стекла, в нашем случае 650°C [3].

Анализировались данные, полученные комплексным методом, включающим, рентгенофазовый анализ и инфракрасную спектроскопию.

Рентгенофазовый анализ закристаллизованных при различных температурах стекол как по одно-, так и двухстадийному режимам подтвердил формирование при термообработке в качестве основной кристаллической фазы пироксенового твердого раствора на основе диопсида ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), алюмоавгита ($\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$), алюмодиопсида ($\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$), а также некоторого количества нефелина ($(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot \text{CaAl}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Однако РФА не выявляет особенностей и последовательности структурных преобразований при термообработке и роли оксидов железа в процессах фазообразования, содержание которых в стекле составляет 7-8%. На всех стадиях кристаллизационного процесса, согласно данным РФА, формируются пироксеновые твердые растворы с однотипным структурным мотивом, вовлекающие в свой состав практически все компоненты стекла [4].

Рассмотрение ИК-спектра исходного стекла, не подвергавшегося термообработке, показало, что он характеризуется наличием широких полос поглощения с максимумами при 1000 , 720 и 465 см^{-1} . Первую полосу можно отнести к валентным колебаниям связей Si-O-Si в цепочечных структурах, а вторую – к валентным колебаниям тетраэдров $[\text{AlO}_4]$, находящихся, вероятно, в изолированном положении, то есть окруженными тетраэдрами $[\text{SiO}_4]$ и не связанными непосредственно друг с другом. Третья полоса соответствует деформационным колебаниям связей Si-O-Si.

Одностадийная термообработка стекла при 700°C не приводит к заметным изменениям в ИК-спектре, но после термообработки при 730°C они претерпевают существенные изменения. Полоса поглощения при 1000 см^{-1} сдвигается в сторону больших частот – к 1055 см^{-1} , что, по-видимому, обусловлено некоторым повышением степени полимеризации кремнекислородных тетраэдров в остаточной стекловидной фазе. Появляются новые полосы поглощения при 970 , 870 , 634 , 514 см^{-1} , при этом уменьшается интенсивность поглощения при 720 см^{-1} .

На основании расчета по формуле Дехилла и Роя значений полос поглощения катионов Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} следует сделать вывод, что полоса при 635 см^{-1} может соответствовать ионам Fe^{3+} в шестикоординированном состоянии или Fe^{2+} в четырехкоординированном, а полосы при 514 см^{-1} – только ионам Fe^{2+} в шестикоординированном состоянии (валентные колебания Fe-O). Четкое выделение полос поглощения для ионов железа после термообработки по сравнению с исходным стеклом свидетельствует о том, что они в основном перешли из неупорядоченной стеклообразной составляющей в упорядоченную кристаллическую. Это и обусловило, в свою очередь, смещение основной полосы поглощения, соответствующей остаточной стеклофазе, в высокочастотную область (у диопсида эта полоса находится в области 1000 - 1010 см^{-1}).

Процесс перехода оксида железа из стекловидной фазы в кристаллическую протекает очень активно в узком температурном интервале 700 - 730°C , а при дальнейшем повышении температуры термообработки до 820°C окончательно стабилизируется, что свидетельствует о завершении кристаллизационного процесса. При этом основной кристаллической фазой становится твердый раствор состава $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$.

Возникает вопрос о происхождении полос поглощения при 970 и 870 см^{-1} . С неко-

торой долей вероятности можно предположить, что их появление связано с возникновением при кристаллизационных процессах немоستيковых связей Si-O-Me, связанных с вовлечением в состав диопсидового твердого раствора дополнительных катионов, например Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} . Снижение интенсивности поглощения при 720 см^{-1} может быть обусловлено тем, что тетраэдры $[AlO_4]$ из изолированного состояния переходят частично во взаимосвязанное как при вхождении ионов алюминия в структуру диопсидового твердого раствора, так и в структуру нефелина. Закристаллизованные материалы на основе стекла, прошедшего одностадийную термообработку при $820\text{ }^\circ\text{C}$, характеризуются тонкодисперсной ситаллоподобной структурой и высокой износоустойчивостью. Значения микротвердости у таких материалов превышают 9500 МПа.

Детальное сравнение ИК-спектров поглощения стекла термообработанного, по одно- и двухстадийному режиму, показало, что практически не выявлено различий в их характере, при этом наблюдается их полная идентичность после термообработки при температурных экспозициях выше $730\text{ }^\circ\text{C}$.

Структура продуктов двухступенчатой кристаллизации ситаллоподобная, плотная, однородная. Согласно данным РФА фазовый состав петроситалла, полученного на основе гранитоидов двухстадийной термообработкой, полностью аналогичен фазовому составу материала, полученного по одностадийному режиму, хотя при получении специальных технических ситаллов эти отличия очень заметны. Очевидно, это обусловлено чрезвычайно активным процессом кристаллизации стекол на основе гранитоидов, который в данном случае является непосредственным продолжением предкристаллизационного процесса, о чем свидетельствуют данные ДТА.

Значения микротвердости материала в этом случае близки к 10000 МПа. Это приводит к выводу о том, что петроситаллы на основе гранитоидов можно получать по одностадийному режиму термообработки без ущерба для их структуры, фазового состава и физико-химических свойств.

Таким образом, установлено, что оксиды железа играют активную роль при кристаллизации стекол на основе гранитоидов, входя в состав кристаллической фазы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баранцева С.Е., Бобкова Н.М., Аксаментова Н.В. Рециклинг некондиционных отсевов и циклонной пыли – отходов производства строительного камня // Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления: Материалы международной научно-технической конференции Минск, БГТУ, 24-26 ноября 2004. – С. 283-286.
2. Возможность использования природного сырья Беларуси для синтеза стеклокристаллических материалов / Бобкова Н.М., Баранцева С.Е., Кравчук А.П., Шостак Л.М. // Весті НАН Беларусі, сер.хім.наук. – 2004. – № 1. – С. 119-123.
3. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. – М.: Стройиздат, 1970 – С. 146-188.
4. Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы, Т.2. – М.: Мир, 1965 – С. 9-15.

УДК 666.94

Борисов И.Н., канд. техн. наук, доц., Дурнева Л.С., инж. (Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова)

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В СЫРЬЕВЫХ ЦЕМЕНТНЫХ ШЛАМАХ

Влажность сырьевого шлама на цементных предприятиях страны в среднем составляет 39%. Затраты тепла на испарение влаги при мокром способе производства составляют главную расходную статью теплового баланса вращающейся печи. Так, при влажности шлама 36% затраты теплоты на нагревание воды, содержащейся в шламе, ее