

666
K77

УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

УДК 666.123.3:666.266.6.01

**Кравчук
Александр Петрович**

**ИЗНОСОСТОЙКИЕ ПЕТРОСИТАЛЛЫ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНОГО
СЫРЬЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук
по специальности 05.17.11 – технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

Минск 2008

Работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» на кафедре технологии стекла и керамики

Научный руководитель **Бобкова Нинель Мироновна,**
Заслуженный деятель науки и техники РБ,
доктор технических наук, профессор кафедры
технологии стекла и керамики
учреждения образования «Белорусский
государственный технологический университет»

Официальные оппоненты: **Кузьменков Михаил Иванович,**
Заслуженный деятель науки РБ, доктор
технических наук, профессор, заведующий
кафедрой химической технологии вяжущих
материалов учреждения образования
«Белорусский государственный
технологический университет»;

Колонтаева Татьяна Владимировна,
кандидат технических наук, доцент кафедры
микро- и нанотехники Белорусского
национального технического университета


Оппонирующая **Институт общей и неорганической химии НАН**
организация **Беларуси**

Защита состоится «8» декабря 2008 г. в 10.00 часов в аудитории 240, корпус 4 на заседании совета по защите диссертаций Д 02.08.02 в учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет», 220050, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, тел. 227-15-44, e-mail: keramika@bstu.unibel.by.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Автореферат разослан «30» октября 2008 г.

Ученый секретарь
совета по защите диссертаций
доктор технических наук

 — Левданский А.Э.

ВВЕДЕНИЕ

Многие предприятия различных отраслей промышленности Республики Беларусь, такие как легкая, химическая, горнодобывающая, машиностроение и приборостроение нуждаются в высокоизносостойких материалах. К классу таких материалов относятся петроситаллы, используемые для изготовления футеровки бункеров, желобов, подверженных истиранию абразивными пульпами или действию кислот и щелочей; мелющих тел, футеровки шаровых мельниц, каналов, труб, гидроциклонов и мультициклонов, износостойкой нитепроводящей гарнитуры в производстве натуральных, искусственных и химических волокон. Получение петроситаллов осуществляется на основе недефицитного и распространенного природного сырья, что позволяет снизить себестоимость изделий при сохранении, а в ряде случаев и превышении уровня свойств технических ситаллов.

В качестве сырьевых материалов для синтеза петроситаллов могут применяться горные породы Микашевичского месторождения (метадиабазы, граниты, гранитоиды). Особый интерес представляет использование отсевов гранитоидных пород, получаемых при изготовлении дорожного щебня (т.н. «гранотсевов»), что позволяет решить острую проблему их утилизации. В этой связи разработка ресурсосберегающей технологии получения износостойких петроситаллов на основе минерального сырья Республики Беларусь является актуальной.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами, темами. Тема диссертационной работы соответствует научному направлению кафедры технологии стекла и керамики УО «Белорусский государственный технологический университет». Работа выполнялась в рамках НИР «Разработка научных основ управления процессами фазообразования в стеклах на основе минеральных расплавов с целью создания высокоизносостойчивых стеклокристаллических материалов» (№ госрегистрации 2001869, 2002–2005 гг.) и гранта «Исследование механизма кристаллизации стекол на основе гранитоидов и формирования структуры износостойких ситаллов» (№ госрегистрации 20062497, 2006 г.).

Цели и задачи исследования. Цель диссертационной работы – разработать составы и технологию получения износостойких петроситаллов на основе петруггического сырья Республики Беларусь.

Для достижения поставленной цели предусмотрено решение следующих задач:

1. С учетом диаграммы состояния системы CaO-MgO-SiO_2 и на основе расчета значений коэффициента структуры анионов (КСА), коэффициента кислотности ($K_{\text{общ}}$) осуществить проектирование областей составов стекол с использованием петруггического сырья Республики Беларусь, обладающих необходимыми технологическими и кристаллизационными свойствами.

1132 ар. 1

БІБЛІЯТЭКА

Беларускага дзяржаўнага
тэхналагічнага ўніверсітэта

2. Синтезировать стекла (в присутствии катализатора кристаллизации – Cr_2O_3) на основе петруггического сырья Микашевичского месторождения – метадиабаз, гранотсеов, гранита, обеспечивающие при кристаллизации выделение в качестве основных кристаллических фаз – пироксеновых твердых растворов, придающих петроситаллу высокие механические свойства.

3. Установить влияние химического состава стекол на их технологические, физико-химические, кристаллизационные свойства, а также выявить закономерности изменения фазового состава продуктов термообработки стекол. Изучить взаимосвязь между фазовым составом и свойствами петроситаллов.

4. Установить механизм формирования кристаллических фаз пироксенового ряда в опытных стеклах (в присутствии Cr_2O_3) и разработать температурно-временной режим получения петроситалла с высокими физико-химическими и механическими свойствами. Выявить механизм активного воздействия совместного присутствия оксидов железа и хрома на процессы формирования пироксеновых кристаллических фаз. Сравнить иницирующую роль Cr_2O_3 в кристаллизационных процессах при использовании стекольной и термопластической технологий получения петроситаллов.

5. Разработать составы и технологию получения износостойких петроситаллов на основе местного петруггического сырья. Изготовить опытную партию изделий и осуществить их опытно-промышленную апробацию.

Объектами исследования являются стекла, продукты их кристаллизации и петроситаллы на основе петруггического сырья Микашевичского месторождения, а именно: метадиабаз, гранотсеов, гранита.

Предмет исследования – физико-химические и кристаллизационные свойства стекол, фазовый состав и структура продуктов их кристаллизации, свойства петроситаллов на основе петруггического сырья Республики Беларусь.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту.

1. Обоснование возможности использования результатов теоретических расчетов коэффициента структуры анионов и коэффициента кислотности с учетом области кристаллизации пироксенов в системе CaO-MgO-SiO_2 для проектирования областей составов стекол на основе петруггического сырья РБ, обеспечивающих требуемые технологические свойства и максимальное формирование при термообработке кристаллических фаз пироксенового ряда.

2. Установленный механизм формирования пироксеновой фазы в стеклах на основе метадиабазов и гранотсеов, обусловленный стимулирующей ролью Cr_2O_3 , основанной на зарождении и росте пироксеновой фазы на поверхностях кристаллов хромпикогита состава $(\text{Mg, Fe}^{2+})(\text{Cr, Al})_2\text{O}_4$, образующихся в исходном расплаве и сохраняющих свою стабильность внутри формирующихся сферолитоподобных и спутанно-волоконистых конгломератов пироксенов.

3. Особенности кристаллизационных процессов в стеклах на основе гранотсеов и метадиабаз в присутствии катализатора кристаллизации Cr_2O_3 ,

обусловленные сближением энергетических барьеров нуклеации различных кристаллических фаз, что приводит к проявлению на кривых ДТА единого для формирующихся фаз экзоэффекта с узким температурным интервалом (810–840 °С).

4. Закономерности изменения при термообработке свойств стекол на основе метадиабазов и гранотсегов, характеризующиеся узким температурным интервалом кристаллизации и скачкообразным ростом температурной зависимости свойств, что обусловлено активизацией процессов зарождения центров кристаллизации пироксеновых фаз на сформировавшихся в расплаве поверхностях раздела – кристаллах хромпикотита.

5. Определение активной структурной роли ионов железа Fe^{2+} и Fe^{3+} в формировании пироксеновых твердых растворов, входящих в катионную часть структуры пироксенов.

6. Технологические особенности процесса ситаллизации стекол на основе метадиабазов и гранотсегов, обеспечивающие формирование ситалловой структуры при одноступенчатых режимах термообработки, а также при получении петроситаллов по термопластической технологии.

Личный вклад соискателя. Личный вклад соискателя заключается в непосредственном участии в постановке задач исследования, анализе патентной и научной литературы, в проектировании областей составов стекол на основе расчетных данных КСА и $K_{общ.}$, проведении экспериментальных исследований по синтезу стекол на основе петруггического сырья, изучению их свойств и структуры, фазового состава продуктов кристаллизации с обработкой экспериментальных данных и обобщением результатов исследования, разработке технологических режимов получения петроситалла, в осуществлении опытно-промышленной апробации изделий из разработанного петроситалла, подготовке научных публикаций и заявок на изобретение.

Вклад соавторов совместных публикаций состоял в общем научном руководстве, участии в постановке цели и задач исследований, обсуждении результатов работы.

Апробация результатов диссертации. Основные результаты диссертации доложены на VIII Республиканской научно-технической конференции студентов и аспирантов «НИРС-2003» (г. Минск, 2003 г.); Международной научно-технической конференции «Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления» (г. Минск, 2004 г.); Международном семинаре «Научно-технические проблемы производства и повышения потребительских свойств строительных материалов и изделий» (г. Минск, 2004 г.); Международной научно-технической конференции «Наука и технология строительных материалов: состояние и перспективы развития» (г. Минск, 2005 г.); Международной научно-технической конференции «Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии» (г. Минск, 2005 г.); 6-ой Международной научно-технической конференции «Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии»

(г. Гродно, 2005 г.); Республиканской научно-технической конференции аспирантов, магистрантов и студентов «Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности» (г. Могилев, 2005 г.); конференциях профессорско-преподавательского состава УО «БГТУ» (г. Минск 2006 г. и 2008 г.)

Опубликованность результатов. Основные результаты исследования опубликованы в 18 печатных работах, в том числе: 5 – в научных рецензируемых журналах (1,21 авторских листа), 6 – в сборниках материалов конференций, 5 – в сборниках тезисов докладов; получено 2 патента Республики Беларусь. Общий объем публикаций составляет 2,53 авторских листа.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, 7 глав, заключения, списка использованных источников литературы и приложений. Работа изложена на 146 страницах машинописного текста, включая 45 иллюстраций, 16 таблиц, 8 приложений, 137 наименований цитируемой литературы, из них 18 – публикаций соискателя.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе приведен аналитический обзор литературы, в котором содержатся сведения о типах стеклокристаллических материалов (ситаллах, петроситаллах и каменном литье), их свойствах и основных этапах стекольной, термопластической и камнелитейной технологий, применяемых для получения этих материалов и изделий из них. Обоснован выбор в качестве основной кристаллической фазы в петроситаллах – пироксеновых твердых растворов. Приведена классификация и особенности строения минералов пироксенового ряда. Изложены данные исследований по влиянию фазового состава ситаллов на их механические свойства, получению и свойствам пироксеновых ситаллов на основе горных пород (петроситаллов), механизму стимулированной кристаллизации стекол пироксенового состава и роли в нем оксида хрома.

Анализ данных литературы показал, что особый интерес представляет исследование возможности использования для синтеза пироксеновых ситаллов наиболее доступного и дешевого петругигического сырья Республики Беларусь – отсевов гранитоидных пород (техническое название – «гранотсевы»), получаемых при производстве дорожного щебня, а также горных пород – метадиабаза и гранита Микашевичского месторождения. Требуется дополнительных исследований вопрос о роли оксида хрома в процессе формирования пироксеновых фаз в стеклах, полученных на основе петругигического сырья Республики Беларусь. Не выяснены особенности механизма активного воздействия на процессы кристаллизации стекол пироксеновых составов совместного присутствия оксидов хрома и железа.

Во второй главе представлены способы получения экспериментальных стекол и петроситаллов, методики исследований их свойств и структуры, а также методы, применяемые для математической обработки результатов эксперимента. Изучение

кристаллизационных характеристик стекол проведены с помощью градиентной кристаллизации и дифференциального термического анализа (ДТА). Описаны методики определения физико-химических свойств синтезированных стекол, продуктов их термообработки и петроситаллов – температуры начала размягчения, ТКЛР, плотности, микротвердости, износостойкости, прочности при изгибе, химической устойчивости, водопоглощения, открытой пористости, кажущейся плотности.

Фазовый состав и структура материалов исследованы с использованием рентгенофазового анализа (РФА), инфракрасной спектроскопии (ИКС) и электронной сканирующей микроскопии (ЭМ). Химический состав в различных локальных участках поверхности образцов изучен с помощью электронно-зондового микроанализа.

В третьей главе теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность проектирования областей составов и синтеза экспериментальных стекол при введении от 75 до 95 мас.% метадиабаз, гранотсевов и гранита, обеспечивающих необходимые технологические свойства расплавов и формирование при термообработке пироксеновых фаз.

На основе расчета значений КСА и $K_{общ}$ по химическому составу петруггического сырья Микашевичского карьера (таблица 1) проведена оценка пригодности метадиабаз, гранотсевов и гранита для получения пироксеновых петроситаллов. Высокое значение $K_{общ}$ и низкое – КСА свидетельствовали о тугоплавкости гранита и низкой кристаллизационной способности стекол на его основе. Метадиабаз и гранотсевы обладали более приемлемыми, но недостаточными значениями КСА и $K_{общ}$. При сопоставлении полученных данных с диаграммой состояния системы $CaO-MgO-SiO_2$ и химическим составом петруггического сырья подтверждена необходимость дополнительного введения MgO и CaO для формирования при термообработке пироксеновой фазы в стеклах.

Таблица 1 – Усредненные составы и кислотно-основные характеристики петруггического сырья

Петруггическое сырье	Условные обозначения	Содержание оксидов, %*										Кислотно-основные характеристики	
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃ ⁺ FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	КСА	$K_{общ}$	
Метадиабаз	(Д)	52,4	18,3	1,1	10,5	7,4	4,8	3,4	2,0	0,2	2,46	2,55	
Гранотсевы	(Го)	60,5	15,3	0,9	8,6	4,3	3,2	4,4	2,5	0,2	2,36	3,30	
Гранит	(Гр)	71,3	14,4	0,4	2,8	1,7	1,1	3,4	4,8	0,1	2,17	6,19	

* – здесь и далее по тексту приведено массовое содержание в %

Исследования проведены в трех системах с варьированием содержания исходных компонентов – петруггического сырья (метадиабаз, гранотсевы, гранита) в пределах 75–95 %, в качестве комплексного компонента и дополнительно вводимых MgO и CaO – 0–20 % (рисунок 1). Учитывая тугоплавкость стекол с повышенным содержанием Al_2O_3 , в их составы введено в качестве плавня 5 % Na_2O , а с целью получения объемно кристаллизующихся стекол в качестве катализатора кристаллизации – 1 % Cr_2O_3 сверх 100 %.

Расчет значений КСА и $K_{общ}$ для стекол серий Д (метадиабаз) и Го (гранотсевы) позволил выявить обширную область составов, обладающих оптимальными кислотно-основными характеристиками для синтеза расплавов и способных формировать при термообработке максимальное количество кристаллических фаз пироксенового ряда (рисунок 1).

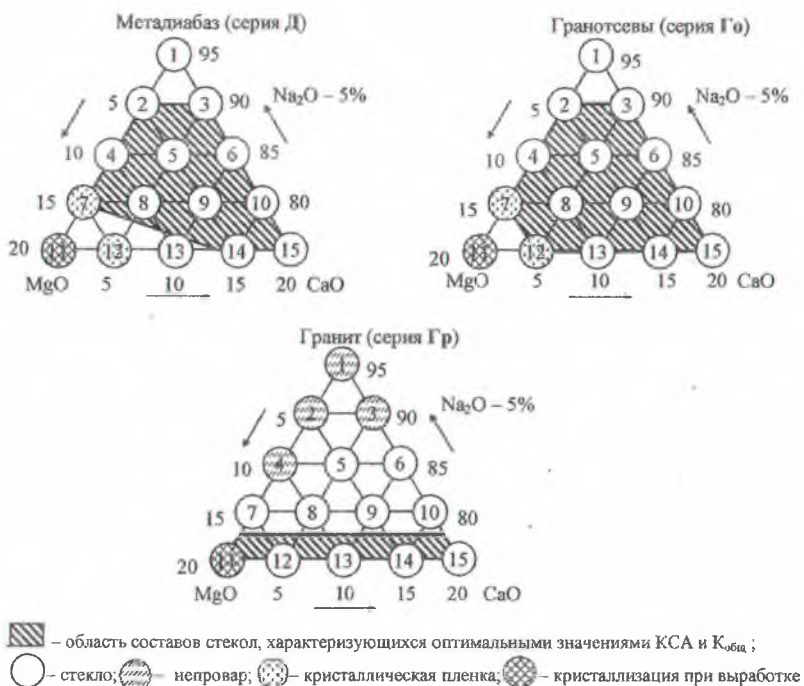


Рисунок 1 – Области составов экспериментальных стекол серий Д, Го и Гр с оптимальными значениями КСА и $K_{общ}$, результаты синтеза стекол

Сопоставление экспериментальных результатов варки с прогнозируемыми согласно значениям КСА и $K_{общ}$ показало, что указанные коэффициенты позволяют оценить возможность получения некристаллизующихся при выработке хорошо осветленных стекол с температурой синтеза 1430–1450 °С.

В четвертой главе представлены результаты изучения физико-химических свойств исходных экспериментальных стекол, их кристаллизационной способности и фазового состава продуктов кристаллизации.

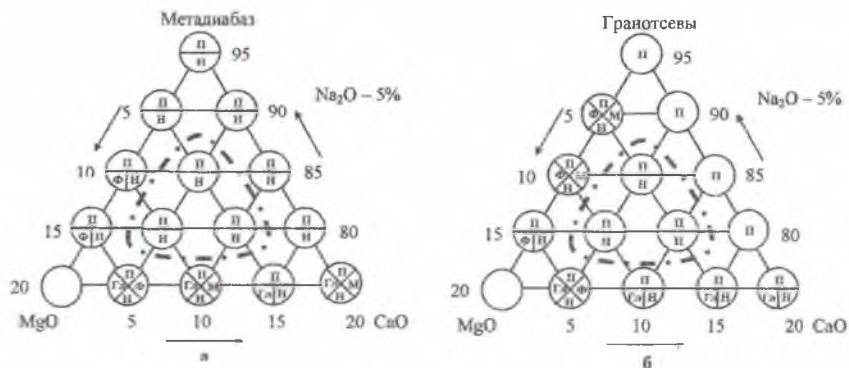
Исследование экспериментальных стекол методом градиентной кристаллизации показало, что наиболее склонными к кристаллизации являются стекла на основе метадиабазы и гранотсевов. При термообработке в интервале 700–1000 °С эти стекла кристаллизовались с формированием объемной тонкодисперсной структуры без признаков деформации образцов. Высокая кристаллизационная способность стекол на основе метадиабазы и гранотсевов объясняется соблюдением в большинстве из них массового соотношения $(\text{MgO}+\text{CaO})/(\text{SiO}_2)$ в пределах 0,4–0,74, соответствующего их положению в поле кристаллизации пироксеновых твердых растворов системы $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$. Стекла на основе гранита по кристаллизационным свойствам неудовлетворительны с точки зрения получения на их основе петроситаллов.

В результате анализа кривых ДТА экспериментальных стекол на основе метадиабазы и гранотсевов выявлена четко выраженная особенность кристаллизационных процессов, происходящих при их термообработке. Несмотря на то, что согласно данным идентификации фазового состава продуктов кристаллизации в них формируется не менее двух кристаллических фаз, термограммы почти всех стекол проявляют наличие лишь единого для формирующихся фаз экзотермического эффекта с весьма узким температурным интервалом (810–840 °С). Эта особенность, по-видимому, обусловлена сближением энергетических барьеров нуклеации выделяющихся кристаллических фаз. Установлено, что фактором, обеспечивающим указанный эффект, являются формирующиеся уже при охлаждении расплава кристаллы хромшпинелидов типа хромпикотита состава $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$, образующие поверхности раздела фаз хромпикотит–стекло, на которых в последующем происходит зарождение и рост центров кристаллизации при термообработке стекол.

Изучение методом ДТА влияния вводимых оксидов кальция и магния показало, что повышение кристаллизационной способности и снижение температуры начала кристаллизации экспериментальных стекол коррелирует с увеличением содержания Mg^{2+} , который, как катион с малым ионным радиусом, вызывает метастабильное микрорасслаивание в исходных стеклах. Повышение содержания Ca^{2+} в стеклах серий Д и Го приводит к существенному увеличению температуры начала кристаллизации. Наиболее эффективным является совместное действие CaO и MgO при дополнительном введении этих компонентов в соотношении $\text{MgO}:\text{CaO}$ от 1:1 до 2:1, что связано с более полным формированием кристаллических фаз, близких по составу к пироксеновым твердым растворам (рисунок 2).

Согласно данным РФА закристаллизованных стекол серий Д и Го установлено, что во всех случаях происходило формирование в качестве основной кристаллической фазы пироксеновых твердых растворов состава $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$,

представленных авгитом и диопсидом, а также некоторого количества нефелина ($(Na, K)_2Al_2Si_2O_8$).



П – пироксеновый твердый раствор; Гл – геленит; Ф – форстерит; Н – нефелин; М – монтичеллит
 - - - область максимального выделения пироксеновых твердых растворов

Рисунок 2 – Фазовый состав закристаллизованных стекол на основе:
 а) метадиабазы; б) гранитсевов

Снижение содержания петруггического сырья (метадиабазы или гранитсевов) в исходных шихтах до 75 % приводило к усложнению фазового состава петроситаллов и появлению геленита, форстерита и монтичеллита (рисунок 2). Области максимального формирования пироксеновых фаз согласуются с областями оптимальных значений КСА и $K_{общ}$.

В результате изучения физико-химических свойств исходных стекол выявлено, что для всех стекол характерны высокие значения микротвердости (6000–7400 МПа), обусловленные значительным количеством таких оксидов, как SiO_2 и Al_2O_3 , формирующих алюмокремнекислородную структурную сетку стекла с высокой степенью связанности структуры. Значения ТКЛР стекол обеих систем близки по величине и изменяются в пределах от 76,0 до $90,4 \cdot 10^{-7} K^{-1}$. Существенное влияние на величину ТКЛР оказывает CaO (как оксид с высоким значением парциального числа $130 \cdot 10^{-7} K^{-1}$), при возрастании содержания которого ТКЛР увеличивался.

Пятая глава посвящена выбору оптимальных составов стекол в сериях Д и Го и разработке температурно-временного режима получения петроситаллов с высокими физико-химическими свойствами. В качестве критериев, позволяющих осуществить выбор оптимальных составов, использовались данные кристаллизационной способности экспериментальных стекол, фазовый состав и значения микротвердости продуктов их кристаллизации. Установлено, что высокими значениями микротвердости обладают продукты кристаллизации стекол, полученных при дополнительном введении MgO и CaO в соотношении от 1:1 до 2:1 в связи с более полным формированием пироксеновой кристаллической фазы,

поскольку именно она обеспечивает высокие показатели микротвердости, достигающие значения 9600 МПа. Высокой микротвердостью также обладают продукты кристаллизации стекол серий Д и Го, в которые вводился только MgO, что связано с формированием еще одной фазы – форстерита. Дополнительное введение только CaO приводило к снижению микротвердости закристаллизованных стекол, что обусловлено уменьшением содержания кристаллической фазы.

Сопоставление результатов исследования кристаллизационной способности, микротвердости и фазового состава позволило выбрать в серии Д в качестве оптимального стекло № 5-Д, обеспечивающее формирование максимального количества пироксеновой фазы и высокую микротвердость продуктов кристаллизации. В серии Го близкими по свойствам, количественному и качественному фазовому составу продуктов кристаллизации к стеклу 5-Д являются стекла 5-Го и 8-Го. Исходя из анализа их химического состава для дальнейших исследований был принят усредненный состав стекла между 5-Го и 8-Го, получивший обозначение 16-Го. Расчетные химические составы оптимальных стекол 5-Д и 16-Го приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Расчетные химические составы оптимальных стекол 5-Д и 16-Го

№ стекла	Содержание оксидов, %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃ +FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Cr ₂ O ₃
5-Д	44,1	15,4	1,0	8,8	11,2	8,9	7,8	1,7	1,0
16-Го	47,9	12,1	0,7	6,9	10,9	10,0	8,5	2,0	1,0

С целью установления температурно-временного режима получения петроситаллов по стекольной технологии на основе стекол оптимальных составов 5-Д и 16-Го проводилась их термообработка в области температур 600–900 °С с измерением свойств термообработанных стекол через каждые 50 °С последующего повышения температуры.

При двухступенчатом режиме добавлялась предкристаллизационная изотермическая выдержка в течение 1 ч вблизи температуры начала размягчения стекла (650 °С) – 1-я ступень, после чего производился нагрев до конечной температуры.

Выявлена общая характерная закономерность изменения при термообработке таких свойств как плотность, микротвердость и температурный коэффициент линейного расширения, отличающаяся скачкообразным переходом от значений для стеклообразного состояния к значениям для закристаллизованного материала в узком интервале температур термообработки 650–750 °С (рисунок 3).

Согласно данным рентгенофазового анализа, начало формирования кристаллических фаз, представленных пироксеновыми твердыми растворами

состава $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$ и нефелином, происходит при температурах 650 °С для стекла 5-Д и 700 °С для стекла 16-Го, что согласуется с результатами определения физико-химических свойств термообработанных стекол.

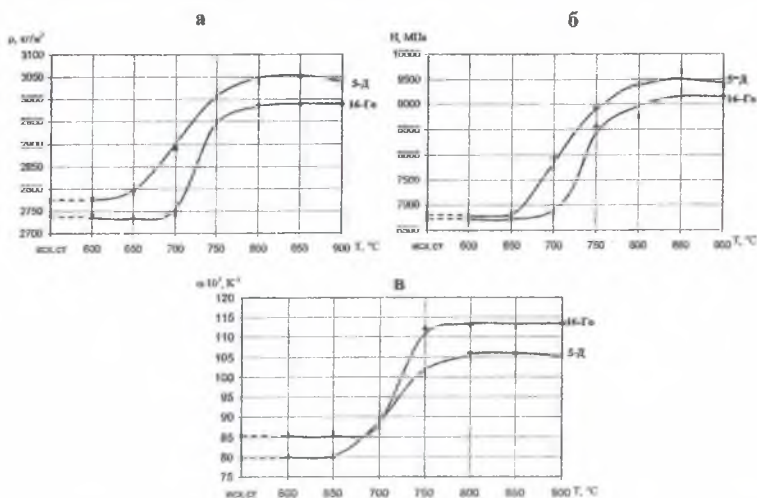


Рисунок 3 – Зависимость физико-химических свойств стекол 5-Д и 16-Го от температуры тепловой обработки: а) плотность; б) микротвердость; в) ТКЛР

Уменьшение температуры начала кристаллизации для стекла 5-Д свидетельствует о более низкой энергии активации нуклеации по сравнению со стеклом 16-Го. Очевидно, определяющим фактором является повышенное суммарное количество FeO и Fe_2O_3 в стекле № 5-Д. Оксиды железа принимают активное участие в процессах зарождения и роста кристаллических фаз, обеспечивая, более полное формирование пироксеновых твердых растворов при тепловой обработке стекла № 5-Д, т.к. встраиваются в структуру пироксенов. Максимальное количество пироксеновой кристаллической фазы формируется в интервале температур 800–850 °С.

Установлено, что фазовый состав петроситалла 16-Го, полученного на основе гранотсево в при двухступенчатой термообработке, аналогичен фазовому составу этого же материала, полученного по одноступенчатому режиму. Такие результаты обусловлены чрезвычайно активным процессом кристаллизации стекол на основе гранотсево в и объясняются, согласно данным электронной сканирующей микроскопии, наличием кристаллов хромпикотита, образующих поверхности раздела фаз в исходном стекле и снижающих энергетический барьер нуклеации. Таким образом, подтверждена возможность использования энергосберегающего одноступенчатого режима термообработки, позволяющего получить пироксеновый петроситалл на основе гранотсево в.

Изучена возможность получения петроситаллов на основе стекла 16-Го по термопластической технологии. Исследование физико-химических свойств,

фазового состава и структуры петроситалла в зависимости от температуры термообработки позволило выделить следующие стадии процессов кристаллизации и спекания стекла оптимального состава: 700–850 °С – формирование пироксеновой кристаллической фазы и некоторого количества нефелина, начало спекания за счет остаточной стеклофазы; 850–1000 °С – рост кристаллов и увеличение количества кристаллической фазы; 1000–1050 °С – образование вторичной стеклофазы в результате плавления нефелина и интенсификация процессов спекания. Петроситалл 16-Го, полученный по термопластической технологии при температуре 1050 °С, характеризуется минимальным водопоглощением и пористостью, высокой кажущейся плотностью, а также фазовым составом, представленным пироксеновыми твердыми растворами.

Установлено, что методом термопластического формования возможно получение петроситаллов на основе стекла оптимального состава 16-Го при отсутствии катализатора кристаллизации Cr_2O_3 , что обусловлено развитой поверхностью раздела тонкодисперсного порошка стекла, на которой активизируются процессы зарождения кристаллической фазы. Однако, процесс кристаллизации стекла оптимального состава в присутствии катализатора кристаллизации Cr_2O_3 и без него имеет существенные различия. Так, согласно данным ДТА (рисунок 4) на термограмме стекла 16-Го (без Cr_2O_3) наблюдаются два экзотермических эффекта с максимумами при температурах 850 и 890 °С, что соответствует образованию и росту двух кристаллических фаз (пироксеновых твердых растворов и нефелина), т.е. отсутствует сближение энергетических барьеров нуклеации выделяющихся фаз.

При введении катализатора кристаллизации Cr_2O_3 в стекло 16-Го на термограмме появляется один четко выраженный экзотермический эффект при 805 °С, который, согласно данным РФА, также обусловлен формированием пироксеновых твердых растворов и нефелина. Таким образом, введение катализатора кристаллизации в экспериментальные стекла приводит к существенному сближению энергетических барьеров зарождения и роста кристаллов твердых растворов пироксенового ряда и нефелина.

В результате проведенных исследований выявлен оптимальный состав стекла 16-Го на основе гранотсевов Микашевичского

месторождения, разработаны температурно-временные режимы его получения по стекольной и термопластической технологиям.

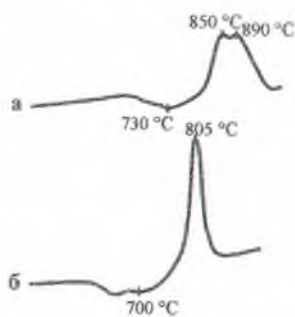


Рисунок 4 – Термограммы стекла 16-Го:
а) без катализатора кристаллизации;
б) 1,0 % Cr_2O_3

В шестой главе приведены результаты исследования структурных изменений в термообработанных стеклах и выявления роли оксидов железа и хрома в процессах кристаллизации методами ИК спектроскопии, электронной сканирующей микроскопии и микрозондового анализа.

Согласно данным ИК спектроскопии (рисунок 5), основу структуры опытных стекол 5-Д и 16-Го составляют кремнекислородные цепочки (полоса поглощения вблизи $1010\text{--}1000\text{ см}^{-1}$), в которые частично встраиваются группы $[\text{AlO}_4]$ (полоса поглощения $720\text{--}700\text{ см}^{-1}$).

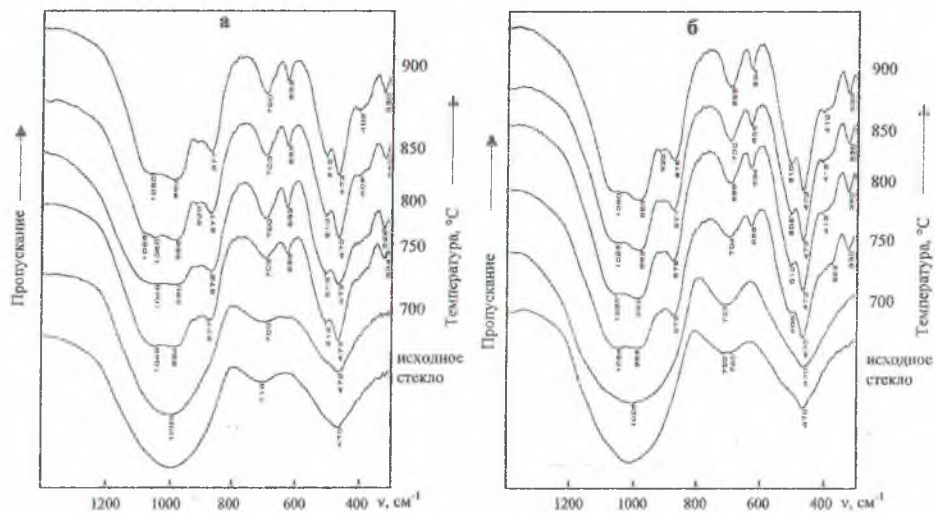


Рисунок 5 – ИК спектры термообработанного стекла: а) 5-Д; б) 16-Го

Термообработка стекол 5-Д и 16-Го при 700 °C не вызывает заметных изменений в ИК спектрах. С увеличением температуры термообработки от 750 до 850 °C ИК спектры претерпевают существенные изменения по сравнению с таковыми для исходных стекол, что выражается в расщеплении и появлении новых полос поглощения при $875, 634, 514, 330\text{ см}^{-1}$, приближающихся к значениям, характерным для ИК спектров пироксенов (диопсида, геденбергита), подтверждая образование пироксеновых фаз при указанных температурах.

Таким образом, основу анионной структуры экспериментальных стекол представляют деформированные цепочки, которые при последующей кристаллизации упорядочиваются в пироксеновые цепочечные структуры.

Появление полос поглощения при 514 и 330 см^{-1} связано с вовлечением в состав пироксенового твердого раствора ионов двух- и трехвалентного железа Fe^{2+} и Fe^{3+} . Полоса поглощения при 514 см^{-1} соответствует ионам Fe^{3+} в шестикоординированном состоянии (валентные колебания связи $\text{Fe}\text{--}\text{O}$), а полоса поглощения при 330 см^{-1} – ионам шестикоординированного железа Fe^{2+} . Четкое выделение полос поглощения ионов двух- и трехвалентного железа для

термообработанных стекол по сравнению с исходным стеклом свидетельствует об активном переходе ионов железа из неупорядоченной стеклообразной составляющей в упорядоченную кристаллическую фазу. Процесс перехода оксида железа из стекловидной фазы в кристаллическую протекает очень активно в узком температурном интервале – 700–750 °С, а при дальнейшем повышении температуры до 850 °С окончательно стабилизируется, что свидетельствует о завершении кристаллизационного процесса. Таким образом, оксиды железа весьма активно участвуют в кристаллизационном процессе, способствуя формированию пироксеновой фазы. ИК спектроскопическое исследование стекла 16-Го, прошедшего двухступенчатую термообработку, показало идентичность ИК спектров поглощения стекла, термообработанного по одно- и двухступенчатому режимам.

С помощью сканирующего электронного микроскопа изучены процессы образования и роста кристаллических фаз. Установлено, что уже в исходном стекле присутствуют кристаллы размерами от 0,5 до 3 мкм (рисунок 6).



Рисунок 6 – Электронно-микроскопические снимки поверхности скла стекла 16-Го при увеличении: а) x5000; б) x10000

Количественный микрозондовый анализ химического состава кристаллов показал, что их следует отнести к хромпикотиту $(Mg, Fe^{2+})(Cr, Al)_2O_3$ – одной из разновидностей хромшпинелидов.

Вокруг кристаллов хромпикотита при термообработке начинается формирование сферолитов или спутанно-волоконистых конгломератов, образованных игольчатыми кристаллами размером не более 2 мкм (рисунок 7).

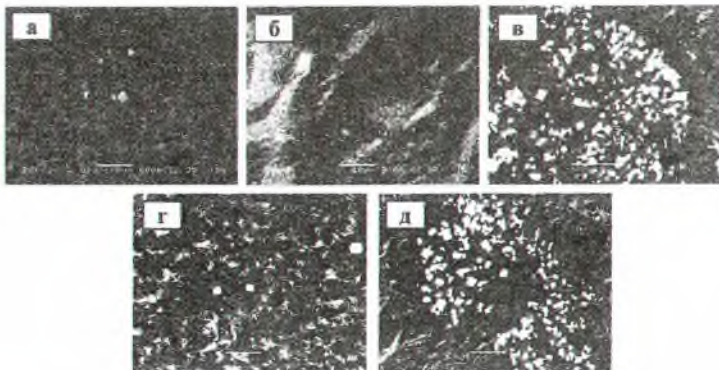


Рисунок 7 – Электронно-микроскопические снимки поверхности скла стекла 16-Го исходного (а) и термообработанного при температуре, °С: 750 (б); 800 (в); 850 (г); 900(д)

Выделение кристаллической пироксеновой фазы на кристаллах хромпикотита происходит путем образования зародышей кристаллизации на поверхностях раздела фаз хромпикотит–стекло с последующим ростом игольчатых кристаллов, формирующих сферолитовую или спутанно-волоконистую структуру петроситалла.

Общая картина структуры образцов петроситалла соответствует пироксеновой с сохранившейся стабильной хромпикотитовой фазой, имеющейся уже в исходном стекле. Кристаллы хромпикотита сохраняют свою устойчивость на всех этапах кристаллизации стекла на основе гранотсевов и не растворяются в пироксеновой фазе.

Седьмая глава посвящена разработке стекольной и термопластической технологий получения петроситалла 16-Го и опытно-промышленной апробации изделий из него. Предложены функциональные схемы получения изделий из петроситалла 16-Го и разработаны температурно-временные режимы.

Сравнительная характеристика разработанного износостойкого петроситалла 16-Го и базальтового каменного литья приведена в таблице 3.

Таблица 3 – Свойства петроситалла 16-Го и базальтового каменного литья

Наименование свойства	Показатели свойств износостойкого материала		
	Каменное литье	Петроситалл	
		Стекольная технология	Термопластическая технология
	Технологические		
Температура варки стекла, °С	1300–1500	1450	1450
Температура термической обработки (температура обжига), °С	900–920	850	1050*
	Физико-химические		
Плотность, кг/м ³	2900–3100	2990	–
Микротвердость, МПа	8900–9500	9300	9100
Прочность при изгибе, МПа	50–80	80–95	–
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^4 \text{ K}^{-1}$ (20-300) °С	60,0–83,0	112,0	109,0
Потери при истирании, г/см ²	0,027–0,08	0,023	0,030
Кислотостойкость в 1 н НСl, %	94,0–99,5	99,68	–
Плотность кажущаяся, кг/м ³	–	–	2860
Пористость открытая, %	–	–	0,8
Водопоглощение, %	0,0	0,0	0,3

По стекольной технологии из петроситалла 16-Го изготовлены мелющие тела (цильпебсы) для шаровых мельниц, которые успешно прошли опытно-промышленные испытания в условиях производства ОАО «Керамин». Результаты испытаний подтвердили высокие механические свойства и износостойкость цельпебсов, что позволило рекомендовать разработанный петроситалл 16-Го для изготовления мелющих тел и футеровочных блоков для шаровых мельниц.

По термопластической технологии из петроситалла 16-Го изготовлены детали нитепроводящей гарнитуры, которые могут быть рекомендованы в производстве искусственных волокон взамен импортируемых из РФ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. Экспериментально доказано, что основываясь на расчетных значениях кислотно-основных характеристик (КСА и $K_{\text{общ}}$) и с учетом концентрационных пределов поля кристаллизации пироксенов в системе CaO-MgO-SiO_2 , возможно планирование областей составов стекол, получаемых на основе петруггического сырья, обеспечивающих требуемые технологические свойства исходных расплавов и максимальное формирование при термообработке кристаллических фаз пироксенового ряда.

В результате систематического комплексного исследования стекол, содержащих от 75 до 95 % петруггического сырья (метадиабазы и гранотсевы Микашевичского месторождения), установлены области максимального выделения при термообработке кристаллических фаз пироксенового ряда [1-А, 5-А, 7-А-11-А].

2. Установлены закономерности изменения физико-химических свойств стекол, полученных на основе метадиабазы и гранотсевов, в процессе термообработки, особенностью которых является резкое их изменение в очень узком температурном интервале 700–750 °С и достижение максимальной степени кристаллизации стекол при 800–850 °С [5-А, 14-А, 15-А].

3. Выявлена четко выраженная особенность кристаллизационных процессов в стеклах на основе гранотсевов и метадиабазы в присутствии катализатора кристаллизации Cr_2O_3 , заключающаяся в сближении энергетического барьера нуклеации различных кристаллических фаз, что приводит к появлению единого для формирующихся фаз экзозффекта на кривых ДТА с весьма узким температурным интервалом (810–840 °С) [2-А].

Фазовый состав и структура петроситаллов на основе гранотсевов, полученных по одноступенчатому и двухступенчатому режимам термообработки обнаруживают полную идентичность, что обусловлено чрезвычайно активным процессом кристаллизации стекол в присутствии Cr_2O_3 . Поэтому петроситаллы на основе этого минерального сырья рекомендуется получать по энергосберегающему одноступенчатому режиму термообработки [3-А, 4-А, 9-А, 12-А, 13-А].

4. Установлен механизм формирования пироксеновой кристаллической фазы в стеклах на основе гранотсевов и метадиабазов, обусловленный стимулирующей ролью в процессе кристаллизации оксидов Cr_2O_3 и Fe_2O_3 . Вводимый в шихту Cr_2O_3 совместно с Fe_2O_3 формирует кристаллы хромпикотита $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$, выделяющиеся при охлаждении расплава, и создающие поверхности раздела фаз в

объеме стекла. Благодаря наличию в стекле поверхностей раздела фаз снижается энергетический барьер нуклеации кристаллических фаз, что способствует активному зарождению центров кристаллизации пироксеновой фазы и нефелина. Рост нефелина и игольчатых кристаллов пироксеновой фазы, образующих сферолитовую или спутанно-волоконистую структуру, происходит на поверхностях раздела фаз хромпикотит–стекло [6–А].

5. Основой структуры опытных стекол являются кремнекислородные цепочки метасиликатного типа $[\text{SiO}_3]$, в которые частично встраиваются группы $[\text{AlO}_4]$. Определена активная структурная роль ионов железа Fe^{2+} и Fe^{3+} в процессах формирования пироксеновых твердых растворов. Показано, что при термообработке стекол на начальной стадии кристаллизации ионы железа Fe^{2+} и Fe^{3+} в шестикоординированном состоянии переходят из неупорядоченной стеклофазы в упорядоченную кристаллическую фазу, обеспечивая формирование катионной части пироксеновых твердых растворов типа $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$ [3–А, 4–А, 12–А].

6. Получены составы износостойких петроситаллов 5–Д на основе метадиабазы и 16–Го на основе гранотсевов, новизна которых подтверждена патентами Республики Беларусь [17–А, 18–А]. Разработаны технологические параметры получения ситаллов на основе гранотсевов по стекольной (крупногабаритные изделия) и по термопластической (мелкогабаритные изделия сложной формы) технологиям [16–А].

Рекомендации по практическому использованию результатов

Разработанный пироксеновый петроситалл 16–Го, характеризующийся высокими износостойкостью, механической прочностью и химической устойчивостью, рекомендован для использования в качестве мелющих тел, футеровки шаровых мельниц, транспортирующих устройств, насадок гидроциклонов в различных отраслях промышленности, а именно промышленности строительных материалов, горнодобывающей, химической, легкой и текстильной промышленности.

Проведенные испытания мелющих тел из износостойкого петроситалла 16–Го в условиях производства ОАО «Керамин», позволяют рекомендовать его для производства мелющих тел и футеровочных блоков шаровых мельниц. Потребность в мелющих телах из петроситалла на ОАО «Керамин» оценивается в 500 тонн в год.

Из износостойкого петроситалла 16–Го рекомендовано изготавливать по термопластической технологии нитепроводящую гарнитуру сложной конфигурации и точных габаритов, необходимую для производства искусственного волокна, в частности, на Могилевском заводе искусственного волокна.



СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ

Статьи в научных журналах

1–А. Возможность использования природного сырья Беларуси для синтеза стеклокристаллических материалов / Н.М. Бобкова, С.Е. Баранцева, А.П. Кравчук, Л.М. Шостак // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2004. – № 1. – С.119–123.

2–А. Особенности стимулированной кристаллизации стекла на основе диабаз-гранитовой смеси / Н.М. Бобкова, С.Е. Баранцева, А.П. Кравчук, В.Г. Лугин, В.М. Кононович, Л.М. Шостак // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2004. – № 3. – С.98–102.

3–А. Бобкова, Н.М. Влияние термообработки на структуру стекол на основе гранитоидов / Н.М. Бобкова, С.Е. Баранцева, А.П. Кравчук // Журнал прикладной спектроскопии. – 2005. – № 5. – С. 640–643.

Bobkova, N. M. Influence of Thermal Treatment on the Structure of Granitoid-Based Glasses / N. M. Bobkova, S. E. Barantseva and A. P. Kravchuk. // Journal of Applied Spectroscopy. – 2005. – Vol. 72, № 5. – P. 700–704.

4–А. Кравчук, А.П. Проектирование составов пироксеновых ситаллов на основе гранитных отсеков Микашевичского месторождения / А.П. Кравчук, Н.М. Бобкова // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ и материалов. – Минск, 2007. – Вып. XV. – С.64–67.

5–А. Информативность метода сканирующей электронной микроскопии при исследовании механизма кристаллизации стекол пироксенового состава / С.Е. Баранцева, Н.М. Бобкова, В.Г. Лугин, А.П. Кравчук // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ и материалов. – Минск, 2005. – Вып. XIII. – С.120–121.

Материалы конференций

6–А. Бобкова, Н.М. Перспективы использования петруггического сырья Беларуси для получения ситаллов / Н.М. Бобкова, С.Е. Баранцева, А.П. Кравчук // Научно-технические проблемы производства и повышения потребительских свойств строительных материалов и изделий : материалы Международного семинара, Минск, 30 сентября 2004 г. / НИИСМ. – Минск, 2004. – С. 76–77.

7–А. Кравчук, А.П. Исследование свойств стекол, полученных на основе отходов горноперерабатывающего предприятия / А.П. Кравчук // Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления : материалы Международной науч.-техн. конф., Минск, 24–26 ноября 2004 г. / БГТУ ; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Минск, 2004. – С. 297–300.

8–А. Бобкова, Н.М. Технологические особенности получения новых видов стеклокристаллических материалов из природного петруггического сырья / Н.М. Бобкова, С.Е. Баранцева, А.П. Кравчук // Материалы, оборудование и

1132 ар 17

БІБЛІЯТЭКА
Беларускага дзяржаўнага
тэхналагічнага ўніверсітэта

ресурсосберегающие технологии : материалы Межд. науч.-техн. конф., Могилев, 22 апреля 2004 г. / БРУ ; редкол.: И.С. Сазонов [и др.]. – Могилев, 2004. – С. 150–154.

9–А. Кравчук, А.П. Стекла на основе горных пород Микашевичского месторождения / А.П. Кравчук // Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности : материалы республиканской науч.-техн. конф., Могилев, 27 января 2005 г. / БРУ ; редкол.: М.Ф. Пашкевич [и др.]. – Могилев, 2005. – С.183.

10–А. Кравчук, А.П. Сравнительная характеристика стекол на основе горных пород Микашевичского месторождения: метадиабазов, гранитоидов, гранитов / А.П. Кравчук, Н.М. Бобкова, С.Е. Баранцева // Наука и технология строительных материалов: состояние и перспективы развития : материалы Международной науч.-техн. конф., Минск, 25–26 мая 2005 г. / БГТУ ; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Минск, 2005. – С. 109–112.

11–А. Бобкова, Н.М. Исследование процессов кристаллизации стекол на основе гранитоидов / Н.М. Бобкова, С.Е. Баранцева, А.П. Кравчук // Современные технологии в промышленности строительных материалов и стройиндустрии : материалы Междунар. науч.-практ. конф., Белгород, 5–7 октября 2005 г. / Белгородск. гос. техн. ун-т им. В.Г. Шухова ; редкол.: А.М. Гридчин [и др.]. – Белгород, 2005. – № 10. – С. 34–36.

12–А. Многоцелевое использование отходов горных пород Микашевичского РУП «Гранит» для получения силикатных материалов / Н.М. Бобкова, С.Е. Баранцева, А.П. Кравчук, Е.Е. Трусова // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии : материалы межд. науч.-техн. конф., Минск, 16–18 ноября 2005 г. Ч.1. / БГТУ ; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Минск, 2005. – С. 97–100.

Тезисы докладов

13–А. Кравчук, А.П. Синтез износостойких стеклокристаллических материалов для деталей ткацкого оборудования / А.П. Кравчук // Новые материалы и технологии их обработки : тез. докл. IV республ. студ. науч.-техн. конф., Минск, 22–23 апреля 2003 г. / БНТУ, НПРУП «Метолит» ; редкол.: Б.М. Хрусталеv [и др.]. – Минск, 2003. – С. 151–152.

14–А. Кравчук, А.П. Получение пироксеновых петроситаллов на основе метадиабазов Беларуси / А.П. Кравчук // Тез. докл. 54-ой студ. науч.-техн. конф., Минск, 19–24 мая 2003 г. / БГТУ ; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Минск, 2003. – С. 167–168.

15–А. Кравчук, А.П. Изменение свойств петроситаллов на основе диабазов в зависимости от содержания Si_2O_3 и температуры термообработки / А.П. Кравчук // НИРС 2003 : тез. докл. VIII республ. науч.-техн. конф. студ. и асп., Минск, 9–10 декабря 2003 г. / БНТУ ; редкол.: Б.М. Хрусталеv [и др.]. – Минск, 2003. – ч. 3. – С. 144.

16–А. Баранцева, С.Е. Отходы Микашевичского РУП «Гранит» – перспективная сырьевая основа для стеклокристаллических материалов /

С.Е. Баранцева, Н.М. Бобкова, А.П. Кравчук, Н.В. Аксаментова / Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии : тез. докл. 6-ой Межд. науч.-техн. конф., Гродно, 6 ноября 2005 г. / ГрГУ ; редкол.: А.И. Свириденко [и др.]. – Гродно, 2005. – С. 111–112.

Патенты

17–А. Шихта для изготовления износостойкого петроситалла : пат. 7094 Респ. Беларусь, МПК7 С 03 С 10/06 / Н.М. Бобкова, С.Е. Баранцева, Н.В. Аксаментова, А.П. Кравчук; заявитель Белорусский гос. технол. ун-т. – № а 20020721 ; заявл.09.03.02 ; опубл.03.30.04 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2005. – № 2 – С. 154.

18–А. Шихта для петроситалла на основе гранитоидов : пат. 8736 Респ. Беларусь, МПК7 С 03 С 10/06 / С.Е. Баранцев, Н.М. Бобкова, А.П. Кравчук; заявитель Белорусский гос. технол. ун-т. – № а 20040675 ; заявл.07.16.04 ; опубл.02.28.06 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2006. – № 6 – С. 83.

РЭЗІЮМЭ

Краўчук Аляксандр Пятровіч

Зносасткойкія петрасіталы на базе мінеральнай сыравіны Рэспублікі Беларусь

Ключавыя словы: шкло, крышталізацыя, петрасітал, петрургічная сыравіна, каталізатар крышталізацыі, структура, мікрацвёрдасць, зносастойкасць, фазавы састаў, піраксенавыя цвёрдыя растворы.

Мэта работы – распрацаваць саставы і тэхналогію атрымання зносастойкіх петрасіталаў на аснове петрургічнай сыравіны Рэспублікі Беларусь.

Метады даследавання – дыферэнцыяльны тэрмічны аналіз, рэнтгенафазавы аналіз, інфрачырвоная спектраскапія, электронная сканіруючая мікраскапія, электронны мікразондавы аналіз, вызначэнне крышталізацыйнай здольнасці, шчыльнасці, мікрацвёрдасці, тэрмічнага каэфіцыента лінейнага расшырэння (ТКЛР), зносастойкасці, трываласці пры выгібанні, адкрытай порыстасці, водапаглынання.

Даказана, што на аснове разлікаў кіслотна-асноўных характарыстык (КСА, $K_{агул.}$) і з выкарыстаннем дыяграмы стану сістэмы $CaO-MgO-SiO_2$ магчыма тэрэтычнае азначэнне вобласці саставаў пры ўводзе ад 75 да 95 мас. % метадыябузу, гранадсеваў і граніту, якія забяспечваюць неабходныя тэхналагічныя ўласцівасці і выдзяленне пры тэрмаапрацоўцы піраксенавых фаз. Устаноўлены механізм фарміравання піраксенавай крышталічнай фазы ў шкле на аснове гранадсеваў і метадыябузаў, што абумоўлена роляй у ім аксідаў Cr_2O_3 і Fe_2O_3 , якія стымулююць працэс крышталізацыі. Вызначана структурная роля аксідаў жалеза пры фарміраванні піраксенавых цвёрдых раствораў. Устаноўлены асаблівасці ўплыву Cr_2O_3 на крышталізацыйныя працэсы ў вопытным шкле пры прымяненні шкляной і тэрмапластычнай тэхналогій для атрымання петрасіталаў. Распрацаваны саставы шкла і рэжымы іх тэрмаапрацоўкі пры выкарыстанні шкляной і тэрмапластычнай тэхналогій, якія забяспечваюць фарміраванне максімальнай колькасці піраксенавай фазы і атрыманне петрасіталаў, якія характарызуюцца комплексам высокіх фізіка-хімічных уласцівасцяў, у прыватнасці зносастойкасцю.

Вопытна-прамысловыя выпрабаванні мелючых цел (цэльебсаў) з распрацаванага піраксенавага петрасіталу на ААТ «Керамін» дазволілі рэкамендаваць яго для вырабу мелючых цел і футроўкі шаравых млыноў.

Галіна выкарыстання – прамысловасць будаўнічых матэрыялаў, лёгкая, хімічная, горназдабываючая прамысловасць, машынабудаванне і прыборабудаванне.

РЕЗЮМЕ

Кравчук Александр Петрович

Износостойкие петроситаллы на основе минерального сырья Республики Беларусь

Ключевые слова: стекло, кристаллизация, петроситалл, петруггическое сырье, катализатор кристаллизации, структура, микротвердость, износостойкость, фазовый состав, пироксеновые твердые растворы.

Цель работы – разработать составы и технологию получения износостойких петроситаллов на основе петруггического сырья Республики Беларусь.

Методы исследования – дифференциальный термический анализ, рентгенофазовый анализ, инфракрасная спектроскопия, электронная сканирующая микроскопия, электронный микронзондовый анализ, определение кристаллизационной способности, плотности, микротвердости, ТКЛР, износостойкости, прочности при изгибе, открытой пористости, водопоглощения.

Показано, что на основе расчетов кислотно-основных характеристик (КСА, $K_{\text{общ}}$) и с использованием диаграммы состояния системы CaO-MgO-SiO_2 возможно теоретическое определение области составов при введении от 75 до 95 мас.% метадиабазы, гранотсево́в и гранита, обеспечивающих необходимые технологические свойства расплавов и выделение при термообработке пироксеновых фаз. Установлен механизм формирования пироксеновой кристаллической фазы в стеклах на основе гранотсево́в и метадиабазов, обусловленный стимулирующей ролью в процессе кристаллизации оксидов Cr_2O_3 и Fe_2O_3 . Определена структурная роль оксидов железа при формировании пироксеновых твердых растворов. Установлены особенности влияния Cr_2O_3 на кристаллизационные процессы в опытных стеклах при применении стекольной и термопластической технологий для получения петроситалла. Разработаны составы стекол и режимы их термообработки при использовании стекольной и термопластической технологий, обеспечивающие формирование максимального количества пироксеновой фазы и получение петроситаллов, характеризующихся комплексом высоких физико-химических свойств, в частности износостойкостью.

Опытно-промышленные испытания мелющих тел (цельнебсов) из разработанного пироксенового петроситалла на ОАО «Керамин» позволили рекомендовать его для изготовления мелющих тел и футеровки шаровых мельниц. Вероятная потребность в мелющих телах на ОАО «Керамин» 500 тн/год.

Область применения – производство строительных материалов, легкая, химическая, горнодобывающая промышленность, машиностроение и приборостроение.

SUMMARY

Krauchuk Aliaksandr P.

Wear resistant glass ceramics on the basis of mineral raw materials of the Republic of Belarus

Key words: glass, crystallization, glass ceramics, petrological raw materials, catalyst of crystallization, structure, micro-hardness, wear resistance, phase composition, pyroxene solid solutions.

Purpose of the work: to develop consistence and technology of receiving wear resistant glass ceramics on the basis of mineral raw materials of the Republic of Belarus.

Research methods: differential thermal analysis, X-ray phase analysis, infrared spectroscopy, electron scanning microscopy, electron microprobe analysis, determination of crystal capacity, density, micro-hardness, temperature coefficient linear expansion (TCLE), wear resistance, bending strength, open porosity, water absorption.

It is shown that on the basis of calculations of acid-base characteristics (CSA, C_{bas}) and using system constitution diagram $CaO-MgO-SiO_2$, theoretical determination of composition area when loading from 75 to 95 % of metadiabase, granitoid eliminations and granite providing necessary technological characteristics of melts and isolation of pyroxene phases during thermal treatment is possible. Mechanism of formation of pyroxene crystal phase in glass on the basis of granitoid eliminations and metadiabases determined by stimulatory role in the process of crystallization of oxides of Cr_2O_3 and Fe_2O_3 is established. Structural role of ferric oxides during formation of pyroxene solid solutions is determined. Peculiarities of Cr_2O_3 influence on crystal processes in experimental glasses applying glass and thermoplastic technology for receiving glass ceramics are established. Structure of glass on the basis of metadiabase and granitoid eliminations and conditions of its thermal treatment using glass and thermoplastic technology providing formation of maximum quantity of phases of pyroxene family and receiving glass ceramics characterized by complex of high physical and chemical characteristics, in particular, wear resistance is developed.

Pilot tests of grinding bodies made of developed pyroxene glass ceramics conducted at OJSC «Keramin» allowed to recommend it's for producing grinding bodies and ball mill lining. Probable necessity of grinding bodies at OJSC «Keramin» is 500 t/year.

Application field: production of building materials, light, chemical, mineral resource industry, mechanical engineering and instrument engineering.



Научное издание

Кравчук Александр Петрович

**ИЗНОСОСТОЙКИЕ ПЕТРОСИТАЛЛЫ НА ОСНОВЕ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ**

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

по специальности 05.17.11 – технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

Ответственный за выпуск А.П. Кравчук

Подписано в печать 24.10.08. Формат 60×84 ¹/₁₆. Бумага офсетная.
Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,3. Уч.-изд. л. 1,4.
Тираж 60 экз. Заказ 423.

Учреждение образования

«Белорусский государственный технологический университет».

220050, Минск, Свердлова, 13а.

ЛП № 02330/0133255 от 30.04.2004.

Отпечатано в лаборатории полиграфии учреждения образования
«Белорусский государственный технологический университет».

220050, Минск, Свердлова, 13.

ЛП № 02330/0056739 от 22.01.2004.