

КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРНЫХ ПОРОД ОСНОВНОГО СОСТАВА В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ ДЛЯ КЕРАМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Ю. Г. Павлюкевич, И. А. Левицкий, Н. В. Аксаментова, Ю. С. Радченко

Белорусский государственный технологический университет,
Институт геологических наук НАН Беларуси

В связи с необходимостью расширения сырьевой базы промышленности строительных материалов Республики Беларусь и отсутствием в ее пределах местных высококачественных сырьевых материалов нами была изучена возможность использования горных пород основного состава (метагаббро, метадиабазов) в качестве одного из компонентов керамических масс высокотемпературного обжига, а также сырых и фриттованных глазурей.

В Республике Беларусь породы основного состава распространены в пределах кристаллического фундамента и вскрываются Микашевичским карьером строительного камня.

Для исследований были выбраны три разновидности пород, значительно различающиеся по минеральному (табл. 1) и химическому (табл. 2) составам: безмагнетитовые метадиабазы, тонко- и мелкозернистые метадиабазы, метагаббро.

Исследования сырья проводили петрографическим, рентгенографическим и термографическим методами. Изучали структуру, минералогические особенности и фазовые превращения в процессе обжига пород в интервале температур 950 – 1300°C на пробах, приготовленных из порошков.

Как следует из петрографических исследований (рис. 1), тонко- и мелкозернистые метадиабазы (проба 1) имеют массивную текстуру, офитовую структуру и со-

стоят из округло-таблитчатых, реже призматических зерен плагиоклаза, короткопризматических и неправильной формы зерен обыкновенной роговой обманки, замещенной актинолитом и гастингситовой роговой обманкой, биотитом и эпидотом. Последний в виде мелких зерен также развивается по плагиоклазу. В промежутках между кристаллами плагиоклаза присутствуют редкие ксеноморфные зерна кварца.

Метагаббро (проба 2) имеют среднезернистую пятнистую структуру, обусловленную наличием в породах короткопризматических кристаллов роговой обманки, составляющих до 50 – 70% объема породы. Микроскопически обнаружено присутствие зерен моноклинного пироксена и призматических кристаллов плагиоклаза. Состав плагиоклаза отвечает андезин-лабрадору. В промежутках между зернами лабрадора изредка присутствует кварц.

Безмагнетитовые метадиабазы (проба 3) характеризуются офитовой структурой. Основная масса породы состоит из беспорядочно ориентированных лейст и таблитчатых, реже неправильных зерен плагиоклаза с реликтовым двойниковым строением и агрегатов короткопризматических, нечетко ограненных зерен обыкновенной роговой обманки, часто замещенной актинолитом, эденитом и гастингситовой роговой обманкой. Амфиболы содержат редкие мелкие включения эпидота, сфена, апатита, редко магнетита и пирита.

Таблица 1

Материал	Породообразующие минералы, % по объему							
	плагиоклаз	амфибол	биотит	эпидот	кварц	микроклин	магнетит	сфен
Тонко- и мелкозернистые метадиабазы	50	37	5	3	2	–	2,6	0,4
Метагаббро	53	29	7	4	2	1	2,8	1,2
Безмагнетитовые метадиабазы	44	47	4	3	1	–	–	1,0

Таблица 2

Материал	Массовое содержание, %											
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	п.п.п.
Тонко- и мелкокристаллические метадиабазы	46,64 –	1,37 –	7,05 –	5,12 –	7,30 –	0,21 –	3,98 –	8,00 –	3,60 –	0,85 –	0,68 –	1,56 –
	48,30	1,64	16,56	5,47	8,07	0,24	4,89	8,62	3,90	1,45	0,72	1,57
Метагаббро	54,14	0,57	13,64	2,89	6,10	0,15	6,66	9,39	2,88	1,45	0,30	1,82
Безмагнетитовые метадиабазы	48,05	0,46	9,04	3,16	6,70	0,17	17,55	6,78	0,67	4,40	0,10	2,95

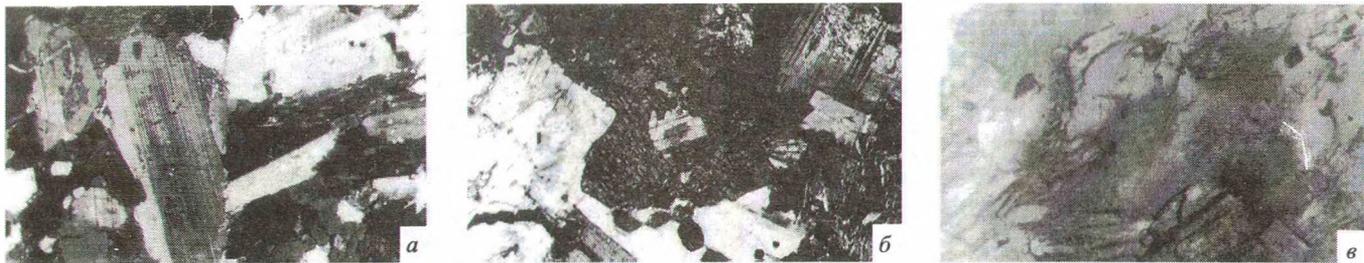


Рис. 1. Снимки микроструктуры основных пород (поляризационный микроскоп, $\times 35$, николи+) а, б и в — пробы 1, 2 и 3 соответственно

Встречаются редкие зерна кварца. Эти породы имеют зеленовато-серую окраску, в них содержится большое количество амфибола.

После обжига при температуре $950 - 1000^\circ\text{C}$ состав и структура образцов проб несколько изменяются. Дифракционные максимумы, отвечающие роговой обманке, уменьшаются. Вероятно, это связано с изменением в структуре минерала, обусловленным переходом Fe^{2+} в Fe^{3+} при удалении из решетки роговой обманки водорода [1], что подтверждается данными ДТА. На термограммах в области температур $440 - 570^\circ\text{C}$ фиксируется эндоэффект, вызванный окислением структурного железа, принадлежащего роговой обманке и биотиту [2]. Появляется свободный гематит. Все образцы приобретают красно-коричневый цвет, интенсивность окраски усиливается с ростом температуры.

В образцах пробы 1 при температуре обжига 1000°C дифракционные максимумы, отвечающие плагиоклазу и биотиту, на рентгенограммах практически не изменяются. Начинает разрушаться гастингситовая роговая обманка (минерал, относящийся к группе амфибола). Удаление воды, разрушение и аморфизация указанного минерала при данной температуре приводят к разрыхлению микроструктуры образцов. Разложение актинолита в интервале температур $950 - 1020^\circ\text{C}$ существенных изменений в дифракционной картине не вызывает. Образцы не спекаются.

При температуре 1100°C на дифрактограммах наблюдается резкое уменьшение интенсивности линий роговой обманки и биотита. Появляется гиперсфен, значительно увеличивается количество гематита. По данным ДТА, образование гиперсфена происходит при разрушении породообразующих минералов в температурной области $1050 - 1150^\circ\text{C}$ с одновременным удалением химически связанной воды. Происходит частичное спекание образцов.

Дальнейшее повышение температуры до 1150°C приводит к появлению в образцах жидкой фазы. В образцах установлено наличие зерен плагиоклаза, кристаллов гематита и гиперсфена — минерала группы пироксена. Водопоглощение образцов составляет $11,3 - 15,0\%$. Плохое спекание проб при указанных температурах можно объяснить твердофазовым механизмом спекания и незначительным количеством образующегося расплава. При температуре $1180 - 1200^\circ\text{C}$ происходит дальнейшее оплавление зерен плагиокла-

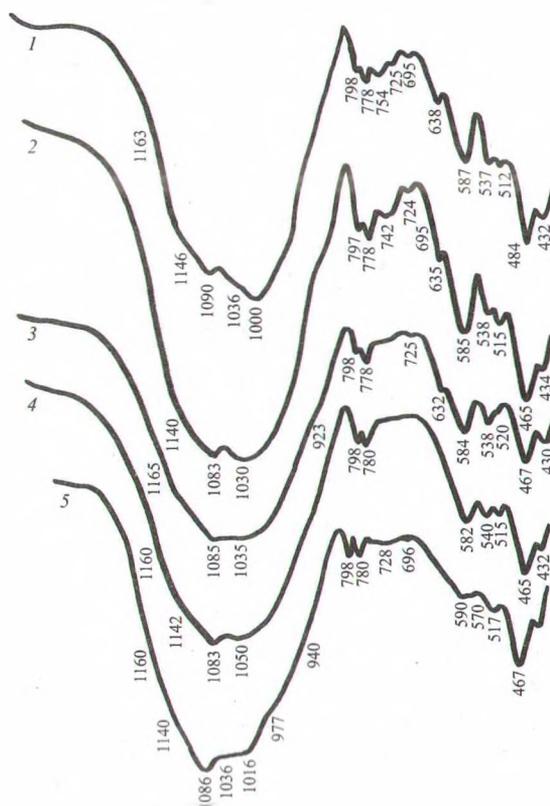


Рис. 2. ИК-спектры природных и обожженных метадиабазов 1 — природный метадиабаз; 2, 3, 4 и 5 — метадиабазы, термообработанные при температурах $1000, 1100, 1200$ и 1300°C соответственно

за. Гиперсфен полностью переходит в расплав, присутствует гематит. Образцы остекловываются и начинают вспучиваться. Они характеризуются близкими к нулю значениями водопоглощения и открытой пористости. При температуре 1200°C образцы рентгеноаморфны.

ИК-спектры (рис. 2) исходного и термообработанного метадиабазов (проба 1) подтверждают результаты рентгенофазового и петрографического анализов. В исходной пробе полосы поглощения с сильными максимумами в области 1000 см^{-1} и двумя более слабыми между 1190 и 1052 см^{-1} отвечают спектрам амфиболов. Для плагиоклазов, характеризующихся кремнекислородным мотивом в виде $[\text{SiO}_2]^{3\infty}$, наиболее сильные полосы поглощения наблюдаются в области

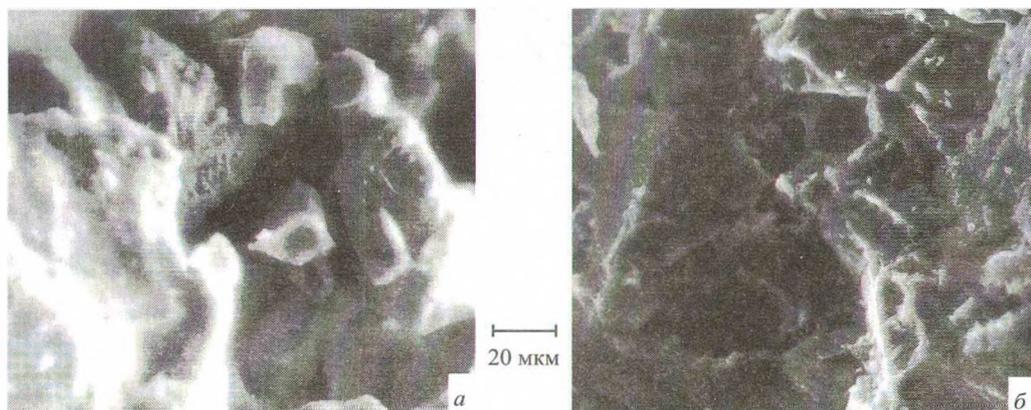


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки метадиабазов, обожженных при температурах 1150°C (а) и 1180°C (б)

1180 – 1190 см^{-1} . Вырожденные валентные колебания группы $[\text{SiO}_4]$ для метадиабазов при частоте волн 960 – 1190 см^{-1} проявляются в виде отдельных полос, что свидетельствует о присутствии в структуре асимметричных дискретных кремнекислородных тетраэдров. Полосе 520 – 512 см^{-1} отвечают валентные колебания групп $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_4]$ и $[\text{Mg}^{2+}\text{O}_4]$, а полосам 434 – 432 см^{-1} — валентные колебания групп $[\text{Fe}^{2+}\text{O}_6]$ и $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_6]$. Катионов Fe^{3+} и Al^{3+} , имеющих координационное число 4 и выполняющих роль структурообразователей, гораздо меньше, чем Fe^{3+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} в шестерной координации, на что указывает глубина полос в областях 700 – 800 и 400 – 500 см^{-1} .

Наблюдаемое перераспределение спектров поглощения, отвечающих валентным колебаниям группы $[\text{SiO}_4]$, свидетельствует о разрушении исходной структуры материала при нагревании образцов. Смещение полос поглощения с 950 до 923 см^{-1} , усиление полосы в районе 1080 см^{-1} , отвечающих асимметричным валентным колебаниям $\text{O} - \text{Si} - \text{O}$, $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$, обусловлено разрушением лепточной структуры амфиболов с образованием цепочечных пироксенов и каркасных плагиоклазов. Разрушение амфиболов при нагревании подтверждается исчезновением полосы поглощения вблизи 750 см^{-1} .

Диффузность полос поглощения с увеличением температуры термообработки указывает также на нарастание количества стеклофазы в пробе [2].

Исследование фазовых превращений при обжиге пробы 2 показало, что при температуре 1050 – 1120°C происходит разложение гастингситовой роговой обманки, а при 1100 – 1180°C — биотита. Содержание пироксена с ростом температуры увеличивается. Количество плагиоклаза, переходящего в расплав, незначительно. Появление достаточного количества жидкой фазы для растворения исходных и вновь образующихся кристаллических минеральных фаз начинается при температурах, близких к 1200°C. По данным РФА, аморфными образцы становятся при 1220 – 1250°C.

При обжиге пробы 3 в интервале температур 980 – 1050°C происходит разрушение кристаллической решетки актинолита, при 1050 – 1200°C — гас-

тингситовой роговой обманки. Процессы новообразования гематита и минералов, относящихся к группам пироксена и плагиоклаза, протекают одновременно с разрушением биотита и роговой обманки. Температурный интервал плавления этой пробы составляет 50°C и находится в пределах 1250 – 1270°C.

Как видно, процессы, интенсивно влияющие на степень и характер структурообразования, в образцах проб 2 и 3 сдвинуты в область более высоких температур на 30 – 50°C. Это вызвано значительными различиями в химическом и минералогическом составах исходных материалов: суммарное содержание $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$ и $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ в пробе 1 соответственно на 3,70 и 1,02% выше, чем в пробе 2, и на 1,23 и 0,85% больше, чем в пробе 3. Из табл. 2 следует, что пробы различаются также содержанием Al_2O_3 , MgO и других составляющих.

На рис. 3 представлены электронно-микроскопические снимки, полученные с образцов, обожженных при температурах 1150 и 1180°C. Тонко- и мелкокристаллические метадиабазы при температуре 1150°C имеют структуру, сложенную из конгломератов крупных размеров, основными элементами которых являются таблитчатые оплавленные кристаллы, принадлежащие, очевидно, плагиоклазам и пироксенам, размер которых колеблется от 5 до 20 мкм. Каналообразующие поры имеют неправильную форму и достигают очень крупных размеров — до 40 – 60 мкм.

При температуре 1180°C в тонко- и мелкозернистых метадиабазе характер структуры элементов значительно изменяется. Материал почти полностью теряет кристаллографические очертания. Присутствуют отдельные таблитчатые, сильно оплавленные кристаллы небольших размеров. Поры преимущественно изометричные, реже вытянутые, сообщающиеся между собой узкими соединительными каналами. Размер пор составляет 5 – 40 мкм.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что горные породы основного состава могут оказывать флюсующее действие и играть роль плавней в керамических массах при высокотемпературном обжиге.

Возможность замены традиционного сырья, например пегматитов и полевых шпатов, метадиабазы изучали на модельных составах, содержащих (массовое содержание, %): 10 огнеупорной глины, 65 обогащенных каолинов и 25 пегматитов или метадиабазов.

Модельные составы готовили в шаровой мельнице методом мокрого помола до остатка 1,5–2,0% на сетке № 0063К. Образцы формовали полусухим прессованием (влажность 7–8%) при удельном давлении 35–40 МПа, обжигали в лабораторных электрических печах с выдержкой при максимальной температуре 1200°C в течение 15 мин.

Анализ результатов исследования показывает, что метадиабазы оказывают более сильное флюсующее действие, чем пегматит. Так, водопоглощение образца с пегматитом составляет 4,8%, а масс с метадиабазом — 2%. При использовании метадиабазов возрастают усадка — до 6,2% против 4,2% у образца с пегматитом и прочность при изгибе — до 52,9 МПа против 39,4 МПа.

Образцы, содержащие метадиабазы, имеют красно-коричневую окраску.

Фазовый состав образцов отражен на рис. 4. В результате рентгеноструктурного анализа установлено, что основными кристаллическими образованиями в образцах являются кварц, плагиоклаз, муллит и гематит. Рентгенограммы масс, содержащих пегматит, характеризуются интенсивными максимумами, отвечающими муллиту и кварцу, плагиоклаз в них практически отсутствует. При введении метадиабазов активизируются процессы кристаллизации плагиоклаза, муллита и гематита и растворения кварца. Морфологическая структура образцов плотная и монолитная. Для составов, содержащих метадиабазы, характерно наличие сростков очень мелких оплавленных кристаллических образований размером 6–10 мкм. Структура масс, содержащих пегматиты, представлена преимущественно более крупными кристаллами. У всех образцов отмечаются поры, размер которых не превышает 5–10 мкм.

Таким образом, метадиабаз в области высоких температур является более эффективным плавнем, чем традиционно используемый пегматит.

Была исследована также возможность применения пород для синтеза глазурей в системе $R_2O - RO - B_2O_3 - Al_2O_3 - (Fe_2O_3)FeO - SiO_2$ ($R_2O = Na_2O + K_2O$, $RO = CaO + MgO$).

Фритты варили в тиглях в газовой печи открытого пламени при температуре 1350–1400°C с выдержкой при максимальной температуре в течение 1–1,5 ч до получения однородной стекломассы.

Сырые и фриттованные глазури готовили совместным мокрым помолом составляющих с введением 4–6% (сверх 100%) огнеупорной глины ВГО до остатка 0,05% на сетке № 0063К.

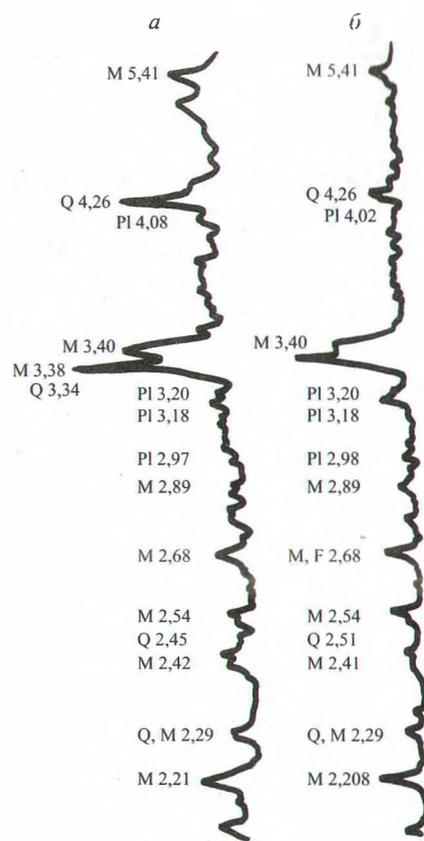


Рис. 4. Рентгенограммы образцов модельных составов, обожженных при температуре 1200°C, на основе пегматита (а) и метадиабазы (б)

PI — плагиоклазы; Q — кварц; M — муллит; F — гематит

В области температур 950–1000°C фриттованные и сырые глазури оптимальных составов обеспечили получение качественных цветных покрытий, характеризующихся хорошим разливом и зеркальным блеском. Цвет покрытий менялся от красно-коричневых и бледно-зеленых до темных, почти черных тонов. Установлено, что количество диабазов в составе глазури может составлять от 30 до 60%.

Проведенные комплексные исследования показали возможность и целесообразность использования метадиабазов в качестве одного из компонентов керамических масс высокотемпературного обжига, а также фриттованных и сырых глазурей. Это позволит значительно расширить сырьевую базу керамической промышленности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сулейманов С. Т., Есимов Б. О., Абдураимов А. А. Исследование фазово-структурных превращений роговой обманки высокотемпературным рентгенофазовым методом // Структура и свойства стеклокристаллических материалов на основе горных пород и шлаков. — Чимкент, 1974. — С. 245–247.
2. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры силикатов. — М.: Изд. МГУ, 1967. — 189 с.