

**ФОРМИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ В
ЦВЕТНЫХ ГЛАЗУРЯХ НА ОСНОВЕ АМФИБОЛОВЫХ
КОНЦЕНТРАТОВ И «ХВОСТОВ» ОТ МАГНИТНОЙ
СЕПАРАЦИИ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД ОКОЛОВСКОГО
МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

Глазурование керамических изделий является важной составной частью керамического производства, при этом формирование глазурного покрытия на керамической основе представляет собой сложный физико-химический процесс [1]. Основными его этапами являются: дегидратация мельничных добавок, спекание (реакции в твердых фазах), образование жидкой фазы, взаимодействие расплава с черепком, выделение кристаллических фаз и, как следствие, формирование глазурного покрытия.

В ранее проведенных исследованиях [2] нами установлены принципиальная возможность использования в производстве глазурных фритт амфиболового концентрата и «хвостов» магнитной сепарации железных руд Околовского месторождения Беларуси. В системе $R_2O-RO-Fe_2O_3(FeO)-Al_2O_3-SiO_2$ (где $R_2O = Na_2O+K_2O$, $RO = CaO+MgO$) в температурном интервале 950-1050°C получены покрытия разнообразной фактуры (блестящая, полуматовая и матовая) и широкой цветовой гаммы (светло-коричневые, красно-коричневые, шоколадные, желто-зеленые, зеленые, вишневые и черно-вишневые оттенки).

Для объяснения особенностей формирования фактуры и цвета покрытий проведены исследования, направленные на изучение механизма фазообразования в исследуемых глазурах.

Кристаллизация глазурных покрытий при политемпературном обжиге обусловлена их порошкообразным состоянием, при котором возникает сильно развитая поверхность частиц твердой фазы, и, кроме того, на этой поверхности образуются газовые пузырьки, что наряду с существующими ликвационными неоднородностями, стимулирует процесс кристаллизации, который зарождается на границе раздела фаз. Цветовое отличие и смещение температурных интервалов формирования кристаллических фаз в зависимости от состава стекол свидетельствует о различии в энергиях активации протекающих процессов кристаллизации, что обусловлено

выделением различных кристаллических фаз. Согласно РФА основными кристаллическими образованиями при 1000°C являются пироксеновая фаза и гематит. В фазовом составе ряда покрытий обнаружено присутствие магнетита. Определено, что кристаллизация железистых фаз – гематита и магнетита обуславливает формирование красно-коричневого глазурного покрытия. Выделение же в глазурах пироксеновой фазы приводит к формированию покрытий в основном матовой и полуматовой фактуры и вызывает желто-зеленое окрашивание. Выявлено, что качественное и количественное соотношение выделяющихся кристаллических фаз обусловлено химическим составом и структурой исходных глазурных стекол. Определяющим фактором, влияющим на кристаллизационный процесс, выступает соотношение $(R_2O+RO)/(Al_2O_3+B_2O_3+Fe_2O_3)$. При избытке оксидов доноров кислорода (R_2O+RO) кристаллизуется пироксеновая фаза. При их недостатке преобладающая часть ионов железа находится в шестикоординированном состоянии и образует железокислородные области, что и определяет интенсивное выделение при обжиге несиликатной фазы – гематита.

С целью изучения динамики механизма формирования глазурных покрытий проведено комплексное исследование процессов кристаллизации в температурном интервале 750–1000°C с помощью рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. В качестве объектов исследования выбраны глазурные покрытия различного химического состава, отличающиеся фазовым составом, фактурой и цветовыми характеристиками.

Электронно-микроскопическим исследованием установлено, что выделению кристаллических фаз в желто-зеленом покрытии предшествуют ликвационные процессы. Вследствие обогащения капельной фазы катионами Fe^{2+} , Fe^{3+} и Mg^{2+} первичным кристаллическим образованием является шпинельная фаза состава $(Fe,Mg)Fe_2O_4$. Кристаллизация шпинелей в качестве первой кристаллической фазы объясняется, очевидно, составом ликвационных капель, в которых снижены вязкость и активационные барьеры зародышеобразования и, как следствие, высокая подвижность катионов R^{2+} и простейших комплексных анионов $R^{3+}O_2^-$ и $R_2^{3+}O_4^{2-}$, формирующих данную фазу. С повышением температуры ее количество уменьшается. Полное исчезновение отмечается при 900°C. Одновременно с исчезновением шпинели происходит интенсивное формирование пироксеновой фазы, максимум выделе-

ния которой приходится на 950–1000°C, что является третьим этапом структурных превращений и подтверждает метастабильный характер шпинельной фазы по отношению к пироксеновому минералу [3]. Шпинельная фаза не только вызывает эпитаксиальное зарождение пироксена, но и дает строительный материал для его роста на начальных стадиях кристаллизации в связи с чем первоначально выделяющаяся пироксеновая фаза обогащена оксидами железа. По мере нагревания, согласно РФА, состав пироксена приближается по составу к типу авгита – $(\text{Ca}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}^{2+}) (\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{3+}) (\text{Si}, \text{Al})_2 \text{O}_6$.

Для глазурей красно-коричневой гаммы, содержащих в составе значительное количество ионов бора, при термообработке до 950°C отмечается интенсивная кристаллизация натриевого магниево-железистого силиката $\text{Na}_2(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_4$ с последующим его расплавлением. Выделение данной кристаллической фазы обусловлено составом капельной фазы, а именно тем, что в капельной фазе данного стекла достигается более высокая концентрация ионов Fe^{2+} . Кроме того, в капле сконцентрирован трехкоординированный бор, что и предотвращает выделение шпинелей и пироксена. На электронно-микроскопических снимках данного покрытия отчетливо видно сосуществование ликвидационных капель и растущих на их основе призматических кристаллов $\text{Na}_2(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_4$, размер которых достигает 1 мкм. Начиная с 800°C происходит выделение гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, количество которого с повышением температуры увеличивается и максимум выделения приходится на 900–1000°C. Кроме того повышение количества ионов Fe^{3+} в составе связано с расплавлением $\text{Na}_2(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_4$ и окислением образующегося при его плавлении FeO . Размер формирующихся гексагональных пластинчатых кристаллов гематита при 950°C составляет 0,3–0,9 мкм.

Проведенные исследования механизма фазово-структурных превращений в железосодержащих глазурных стеклах представляет не только большой теоретический интерес, но и является необходимым для правильного понимания процессов кристаллизации расплавов и стекол, обоснованного выбора состава и режимов термообработки с целью получения материалов с заранее заданными свойствами и характеристиками.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эйдук Ю.Я. Исследование легкоплавких глазурей и глазурованных изделий в Латвии // Изв. Акад. наук Лат.ССР. Сер. хим.

1987. – № 1. – С. 3 – 23.

2. Левицкий И.А., Баранцева С.Е., Радченко Ю.С. Получение стеклокристаллических и стекловидных материалов на основе отходов обогащения железных руд Околовского месторождения Беларуси // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: Мат. межд. науч.-техн. конф., Минск, 26-28 ноября 2003 г. Мн.: БГТУ, 2003. – С. 61 – 63.

3. Кручинин Ю.Д., Белоусов Ю.Л. Образование шпинелидов и пироксеновых стекол, содержащих окислы железа // Физика и химия стекла. – 1976. – Т. 2, № 3. – С.242 – 246.

УДК 691.699.86+666.973

Л.И. Бурдовицына, Т.Г. Домовская
(ИОНХ НАН Беларуси, г. Минск)

УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ ТЕПЛОЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ЯЧЕЙСТЫХ БЕТОНОВ

Одним из перспективных сырьевых источников для получения ячеистых бетонов является зола ТЭЦ. Она чрезвычайно разнообразна по химическому составу, тонкости помола и содержанию несгоревших органических веществ. Однако с точки зрения ее практического применения, в среднем состав золы можно считать стабильным. Ее применение развивается в основном по следующим направлениям: использование золы для производства вяжущих веществ; развитие производства пористых заполнителей и легких бетонов различного назначения, применение зол при получении ячеистых бетонов и др.

Преимущество использования золы, имеющей небольшой удельный вес, в качестве мелкого заполнителя при производстве легких бетонов, в т.ч. и ячеистых, состоит в том, что традиционное применение в легких теплоизоляционных бетонах тяжелого кварцевого песка ухудшает их эксплуатационные и технические характеристики. Применение золы позволяет сократить расход цемента на 10-15 %. При этом получаемые бетоны характеризуются повышенными морозостойкостью и структурной прочностью.

К основной фазе, определяющей состав золы, относится стекловидное вещество, а не кристаллический кварц, как это име-