

У керамики со шламом при 950 и 1100°С наблюдается более высокое водопоглощение по сравнению с другими наполнителями. Это связано с ухудшением спекаемости керамики в результате большого содержания отошающих полевошпатовых компонентов в шламе и незначительного количества аморфной фазы. Из-за низкого содержания стеклофазы уменьшается механическая прочность керамики.

Использование в качестве наполнителя магнитной фракции, содержащей большее по сравнению со шламом количество железистых силикатов и магнетита, способствует повышению количества стеклофазы при 1100°С, улучшению спекаемости массы, о чем свидетельствует повышение усадки при этой температуре. Это приводит к увеличению механической прочности и снижению водопоглощения.

Наполнитель с высоким содержанием талька и хлорита способствует снижению усадки и водопоглощения по сравнению со шламом, а также значительному повышению механической прочности керамической плитки, как со шламом, так и с магнитной фракцией. Очевидно, это является следствием положительного влияния на процессы спекания и стеклообразования магнезиальных минералов: клиноэнстатита и продуктов распада хлорита.

Выводы

1. Исследования фазовых превращений при обжиге керамики при 950 и 1100°С с различными наполнителями показывают, что в процессе твердофазного спекания и стеклообразования участвуют тонкие фракции глины и наполнителей. Более крупные зерна минералов остаются практически мало измененными.

2. Наполнители, содержащие магнезиально-железистые силикаты (амфибол, пироксен, хлорит, биотит, тальк) способствуют более интенсивному процессу спекания за счет эвтектического плавления тонкодисперсных зерен минералов глины и наполнителя с образованием аморфной фазы, что позволяет улучшить механическую прочность и водопоглощение керамики по сравнению с существенно полевошпатовым сырьем (шламом)

ЛИТЕРАТУРА

1. Химическая технология керамики // Под ред. И.Я. Гузмана. М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2003. С. 134-135.
2. Ильина В.П., Лебедева Г.А., Озерова Г.П., Инина И.С. Влияние талько-хлоритовых сланцев на свойства керамической плитки // Стекло и керамика № 11. 2005. С.18-20.
3. Киселев В.А, Ноздря В.И. и др. Опыт обогащения нефелинсодержащих сиенитов в качестве сырья для изготовления керамо-гранитной плитки на сепараторах с постоянными магнитами // Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренцева региона в технологии строительных и технических материалов: матер. 2 Междун. Науч.-практич. Конф. Петрозаводск, 2005. С. 100-102.
4. Лебедева Г.А, Ильина В.П., Скамницкая Л.С. Технологические исследования щелочных сиенитов и отходов обогащения с целью комплексного использования // Значение исследований технологической минералогии в решении задач комплексного освоения минерального сырья: Мат. Второго Российского семинара по технологической минералогии. Петрозаводск, 2007. С. 151-156.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ СТЕКОЛ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ И МИКРОАНАЛИЗА

Лебедева Г.А.

ИГ КарНЦ РАН, г. Петрозаводск

В Институте геологии КарНЦ РАН разработаны составы и режимы получения декоративных стекол, содержащих (мас.%): SiO₂ 35–55, TiO₂ 10–35, Al₂O₃ 2–20, Fe₂O₃+FeO 0,2–4, MgO 0,2–12, CaO 5–25, Na₂O 2–10, K₂O 0,3–4 [1]. В качестве сырья использованы кислые и щелочные горные породы, промышленные отходы, продукты обогащения полезных ископаемых.

Лабораторные исследования проведены при плавлении шихт в силитовых печах в тиглях объемом 250 – 500 мл, в окислительной атмосфере, изучено около 100 составов.

В полупромышленных условиях шихты плавил в печах, работающих на жидком моторном топливе, в кварцевых тиглях объемом 3-4 л.

Особенностью этих расплавов является способность к глушению при охлаждении ниже температуры ликвидуса. При отливке расплавов на металлическую плиту и последующем отжиге формируются непрозрачные либо полупрозрачные материалы с огненно-полированной поверхностью и узорчатый рисунок в синих, голубых, бежевых, коричневых, сиреневых и других тонах. Материалы рентгеноаморфны, не содержат кристаллических фаз, по физико-механическим свойствам близки к природному камню. Интересная цветовая гамма и комплекс свойств позволяют использовать разработанные глушенные стекла для изготовления сувениров, ювелирно-поделочных изделий, инкрустаций, плиток для отделки каминов, интерьеров.

Для выявления природы узорчатой окраски стекол проведено исследование их структуры с помощью электронного микроскопа VEGA II LSH с приставкой для микроанализа, при увеличении 80–210 раз.

Исследованы 2 образца стекол, отличающихся по окраске и химическому составу (табл.). Образец 1 представляет собой прозрачную матрицу коричневого цвета с рисунком в голубых, синих и бежевых тонах. Электронное изображение структуры стекла представляет собой светло-серое поле (матрица) с серыми и темно-серыми полосами (рис. 1).

Таблица

Химический состав различных участков стекол

Номер образца, участок стекла	Массовое содержание, в %								
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
Образец 1									
Валовый состав стекла	48,34	18,68	5,48	0,82	1,36	16,07	6,64	0,52	2,1
Матрица	49,32-49,89	19,51-20,66	2,09-2,41	0-0,96	1,17-1,5	16,91-17,67	6,24-6,43	0,38-0,59	2-2,19
Среднее (по 3-м анализам)	49,71	19,96	2,25	-	1,38	17,16	6,39	0,49	2,10
Серые полосы	47-56-48,46	18,38-18,98	5,53-6,82	0-0,88	1,25-1,69	15,96-16,29	6,12-6,38	0,42-0,6	1,43-2,26
Среднее(по 4-м анализам)	48	18,56	6,32	-	1,45	16,09	6,22	0,49	2
Темно-серые полосы	45,02-45,31	15,73-17,66	11,22-14,69	-	0,82-1,46	12,82-15,52	6,27-8,07	0,63-0,68	1,94-2,17
Среднее (по 2-м анализам)	45,16	16,69	12,95	-	1,28	14,17	7,17	0,65	2,05
Образец 2									
Валовый состав стекла	47,78	12,33	14,7	3,4	0,26	11,57	4,15	4,07	1,68
Матрица	49,57-50,21	11,7-12,1	13,11-13,72	2,99-3,32	0-0,71	10,84-11,37	4,17-4,55	4,08-4,13	1,45-1,8
Среднее (по 3-м анализам)	49,87	11,86	13,47	3,19	-	11,12	4,38	4,09	1,61
Полосы	47,13-48,63	10,42-11,58	16,18-18,2	2,88-3,09	0-0,52	10,38-10,76	4,47-4,94	3,98-4,11	1,46-1,84
Среднее(по 4-м анализам)	47,75	11,04	16,99	2,97	-	10,65	4,77	4,05	1,64

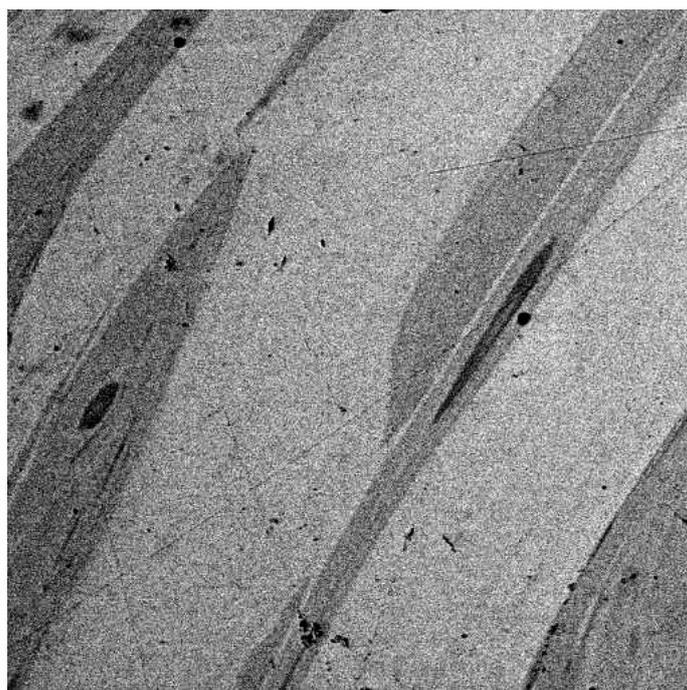


Рис. 1. Электронное изображение полосчатой структуры стекла 1. $\times 180$

Полосы различаются по химическому составу, главным образом, по содержанию Al_2O_3 (табл.). При валовом содержании глинозема в стекле – 5,48% его количество в матрице составляет 2,25%, в полосах варьирует от 6,32 до 12,95%. В меньшей степени, в пределах 1 – 3 %, меняется содержание SiO_2 , TiO_2 , CaO . Содержание других оксидов отличается незначительно (не более, чем на 0,5%).

Образец 2 состоит из непрозрачной заглушенной матрицы темно-синего цвета с голубыми полосами. Электронное изображение представляет собой серое поле с более темными полосами.

Также как в первом случае, составы матрицы и полос различаются, главным образом, по содержанию Al_2O_3 (в матрице - на 3,5% меньше), количество остальных оксидов изменяется менее значительно (SiO_2 на 2%, TiO_2 на 0,8%, CaO на 0,5%). Для обоих образцов отмечается прямая зависимость между содержанием в стеклах SiO_2 , TiO_2 , CaO и обратная – между Al_2O_3 и TiO_2 , Al_2O_3 и SiO_2 .

Полученные данные интерпретированы на основании представлений о координационном состоянии титана в структуре расплавов, стекол и ситаллов [2]. При рассмотрении каталитического действия титана в ситаллообразующих системах большинство авторов исходит из возможности различной координации титана по кислороду. Наиболее характерна для Ti^{4+} шестерная координация, но допускается, что при высоких температурах она может снижаться до четверной, обеспечивая совместимость титана с кремнекислородной основой. Изменение координационного числа титана при охлаждении расплавов и термообработке стекол рассматривается как движущая сила процессов ликвации при ситаллизации стекол.

Очевидно, в исследованных нами расплавах часть ионов Ti^{4+} в четверной координации, встраиваясь в кремнекислородный каркас, ограничивает вхождение в него ионов алюминия, так как образование алюмотитаносиликатных сеток или каркасов затруднено: в кристаллохимии силикатов таких структур не обнаружено. При этом часть ионов алюминия выделяется из сетки расплава с образованием жидких фаз, обогащенных глиноземом по сравнению с основной массой расплава. Это можно считать основной причиной стабильной ликвации изученных расплавов.

При резком охлаждении расплавов в результате отливки на металл ликвационная неоднородность фиксируется в виде полосчатой (узорчатой) окраски стекол. Наибольшая дифференциация состава полос наблюдается в малоглиноземистом стекле (обр. 1).

Данные электронной микроскопии с увеличением 20 – 40 тыс. показывают, что внутри образовавшихся макронеоднородностей при охлаждении расплава происходит микрорасплаивание с образованием капельной структуры (рис. 2). Наблюдаются участки с различным размером капель, а также слиянием их в более крупные агрегаты [3]. Такая структура стекол, характерная для метастабильной ликвации, обуславливает глушение стекол.

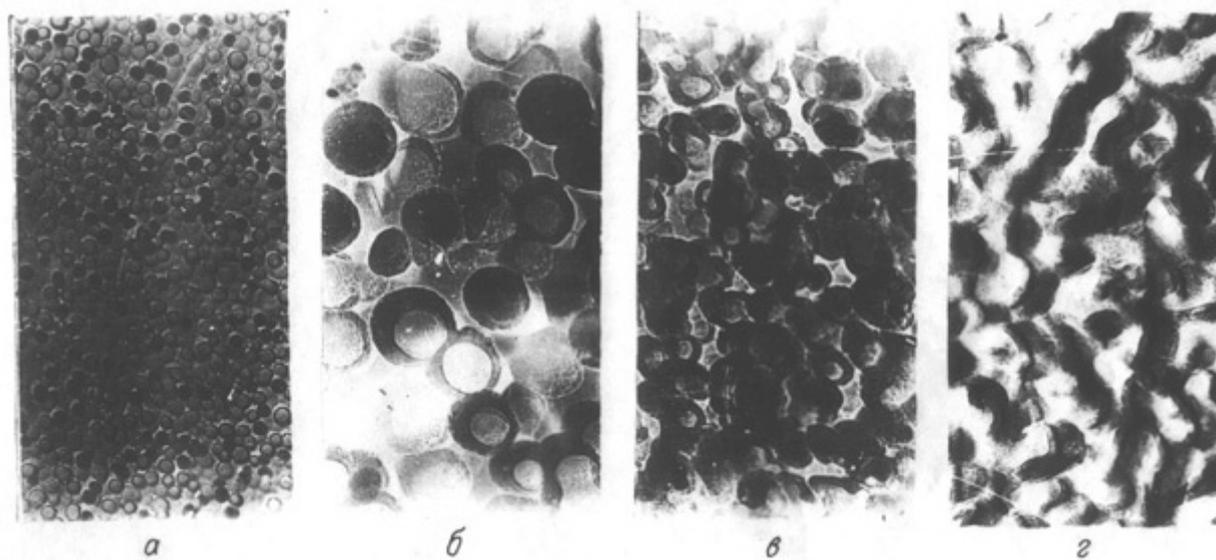


Рис. 2. Ликвационная структура стекол. Электронные фото 40000х: а, б – капли разного размера; в, г – частичное слияние капель

Причиной метастабильной ликвации, очевидно, является переход части титана от четверной к более свойственной ему шестерной координации при снижении температуры расплава (стекла) в процессе отливки и отжига. Вследствие структурной несовместимости комплексов $[TiO_6]$ с кремнекислородной основой Ti^{4+} выделяется из сетки стекла с образованием фаз, обогащенных TiO_2 .

Так как ликвация представляет собой процесс предкристаллизационного упорядочения, вывод о составе каплевидных фаз может быть сделан на основании данных по кристаллизации расплава в более равновесных условиях. С этой целью расплав состава 1 охлаждали от температуры ликвидуса до комнатной со средней скоростью 60 град/час. При этом наблюдалась частичная кристаллизация. Согласно данным рентгенофазового анализа кристаллические фазы представлены сфеном CaTiSiO_5 и перовскитом CaTiO_3 . На этом основании можно считать, что процесс метастабильной ликвации идет в направлении образования стеклофазы, обогащенной титаном и кальцием, и фазы преимущественно алюмосиликатного состава с низкой кристаллизационной способностью, из которой при данной скорости охлаждения расплавов кристаллические фазы не выделяются.

Необходимо отметить влияние Al_2O_3 на процесс метастабильной ликвации в изученных стеклах. Так, в стекле состава 1 матрица, содержащая 2,25% Al_2O_3 при быстром охлаждении (отливке на металл) застывает в виде прозрачного стекла без признаков глушения (ликвации), тогда как полосы с большим содержанием глинозема (6,32 – 12,95%) ликвируют. В то же время при вторичном нагреве данного стекла до 750–800° С оно глушится по всему объему с образованием непрозрачного материала светло-бежевого цвета.

Очевидно, для формирования ликвационной структуры в малоглиноземистом стекле необходимы более равновесные условия термообработки.

При исследовании широкого круга составов в данной системе было установлено, что с повышением содержания Al_2O_3 снижается нижний предел количества TiO_2 , при котором происходит глушение стекол в результате отливки расплавов на металл. При относительном содержании Al^{3+} менее 10% (атомных) в сумме ($\text{Al}+\text{Ti}+\text{Ca}+\text{Mg}$) глушенные стекла получить не удалось [4].

Таким образом, повышение содержания алюмосиликатной составляющей в стеклах исследованной системы способствует ускорению процессов фазового расслоения.

Различия цвета полос в стеклах можно объяснить различным размером ликвационных неоднородностей. Известно, что титан-содержащие стекла могут менять окраску в зависимости от размера титансодержащей фазы: от голубой (при высокой степени дисперсности) до кремовой при увеличении размера капель [5].

По-видимому, в нашем случае стекла с большим содержанием глинозема синих, голубых тонов (образец 2, голубые полосы в образце 1) имеют более дисперсную структуру по сравнению с малоглиноземистыми (бежевые полосы в образце 1).

Это позволяет считать, что зависимость размера ликвационных капель от химического состава стекол является причиной узорчатой окраски стекол, более контрастной в малоглиноземистом образце 1, состоящем из полос, значительно различающихся по содержанию Al_2O_3 .

Таким образом, применение электронной микроскопии с увеличением от 80 до 20000 раз в сочетании с электронным микроанализом позволило выявить природу узорчатой окраски титансодержащих алюмосиликатных декоративных стекол, обусловленную стабильной и метастабильной ликвацией, а также установить влияние на эти процессы химического состава стекол.

Проведенные исследования способствуют выбору составов для получения декоративных стеклоизделий определенной окраски на основе различных видов природного и техногенного сырья.

ЛИТЕРАТУРА

1. Патент 1753681, СОЗС 3/087, 4/02, 1992г. Авторы: Лебедева Г.А., Озерова Г.П.
2. *Ходаковская Р.Я.* Химия титансодержащих стекол и ситаллов. Химия. 1978. 258с.
3. *Лебедева Г.А., Озерова Г.П.* Декоративные стекломатериалы на основе техногенного сырья Карелии // Стекло и керамика. №8. 1996. С. 25–26.
4. *Лебедева Г.А.* Влияние химического состава стекол на процесс ликвации // Геолого-технологическая оценка промышленных минералов и пород Республики Карелия и отдельных регионов Европейского континента. Петрозаводск, 1997. С. 61–63.
5. *Эйтель В.* Физическая химия силикатов. М.: Изд. И.Л., 1962. 1055 с.

ИЗМЕНЕНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ ИЗВЕРЖЕННЫХ ГОРНЫХ ПОРОД В ПРОЦЕССЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПЕРЕДЕЛА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ЩЕБНЯ.

Мясникова О.В., Шеков В.А.

ИГ КарНЦ РАН, г.Петрозаводск

В связи с ростом объемов строительства, наблюдающемся на всей территории России, в том числе в ее Европейской части, потребление щебня возрастает с каждым годом.