

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.

Дальнейшие планы по строительству новых и реконструкции старых дорог и сооружений подтверждают, что интерес к индустриальным горным породам, в частности к строительному камню высокой прочности, неуклонно растет. В 2007 году добыча нерудных строительных материалов в Республике Карелия составила 10507,9 тыс. м³, в т. ч. щебень и гравий из природного камня и песчано-гравийных материалов - 8584,5 тыс. м³ [1].

В процессе технологического передела горные породы подвергаются разнообразным физическим воздействиям, которые, в зависимости от их интенсивности, оставляют те или иные «следы». Однако влияние этого процесса на изменение физико-механических свойств продуктов дробления при производстве щебня исследовано слабо и в современной литературе практически не освещено.

Нами была предпринята попытка установить характер влияния различных этапов технологического передела на качество получаемого продукта.

Следовательно, одной из важных задач в процессе геолого-технологического изучения качества индустриальных горных пород для использования при производстве строительных материалов является изучение изменений их физико-механических свойств в процессе технологического передела и на этой основе прогнозирование долговечности изделий и конструкций. Основой этих свойств является минеральный состав горной породы и число дефектов, присутствующих в минералах. При этом изменение физико-механических свойств этих пород обуславливается, прежде всего, именно увеличением вышеуказанных дефектов.

При проведении геологоразведочных работ оценка качества горной породы производится на образцах, отобранных из массива. В процессе передела, горная масса, подвергнутая операциям по ее извлечению и переработке, характеризуется другими количественными параметрами.

Согласно современным представлениям теории разрушения горных пород, любой процесс разрушения – это процесс зарождения, развития и слияния трещин. Рост трещин начинается с дефектов, уже существующих в материале, как локализованное накопление хаотически расположенных начальных микроповреждений. При этом трещина в напряженном теле начнет развиваться в тот момент, когда телу это станет энергетически «выгодно», а именно: когда уменьшение энергии деформации всего тела, происшедшее в результате раскрытия трещины, превысит энергию образованной при этом раскрытии поверхности [2].

Ранее проведенными работами [3], было установлено, что в массиве горная порода уже имеет некоторое количество микродефектов. При производстве буровзрывных работ (БВР) происходит дальнейший их рост и зарождение новых. Рост трещин обусловлен появлением критических напряжений в окрестностях кончика трещины при приложении внешних нагрузок. При этом блоки или куски горной породы, образующиеся в результате действия взрывчатых веществ (ВВ), разупрочнены неодинаково, т.е. дробленный продукт - смесь материалов с различными прочностными свойствами.

Исследованиями было установлено, что в изверженных горных породах поры т.е. размеры микротрещин, принимаемые во внимание, варьируют от 5 микрон до 2-3 мм, т. е. те трещины, которые можно наблюдать с помощью оптического микроскопа, принимаемые за поры

Изучена динамика микротрещинообразования и изменения при этом физико-механических свойств горных пород, на примере некоторых типов гранитов и установлены корреляционные зависимости между удельной микротрещиноватостью, наиболее полно характеризующей микроповрежденность горных пород, вне зависимости от структуры их трещиноватости, и эффективной пористостью, которая косвенно характеризует микронарушенность горных пород. Таким образом, эффективная пористость изученных типов горных пород вполне может быть охарактеризована ее водопоглощением, поскольку основным «хранилищем» поглощенной воды в этом случае являются микротрещины.

На основе вышеизложенного были проведены эксперименты по изучению физико-механических свойств ряда месторождений изверженных горных пород Карелии, как разведываемых, так и разрабатываемых для производства щебня. В качестве объектов исследования были выбраны месторождения гранитов и гнейсогранитов (таблица 1).

Предметом изучения был щебень фракций 5-10 мм, 10-20 мм и 20-40 мм. На рис. 1 показаны зависимости водопоглощения различных фракций щебня разных месторождений.

Анализируя показатели водопоглощения по фракциям на разных месторождениях можно наблюдать существенные различия значений. И это объясняется не столько вариациями в размерах минеральных зерен, из которых состоит порода, сколько наличием в них дефектов.

В процессе дезинтеграции горной породы происходит накопление новых микродефектов, что и подтверждается графиками рис. 1.

Ранее выполненные эксперименты показали, что водопоглощение образцов исходной горной породы для исследуемых месторождений варьирует от 0,17% до 23%.

Для моделирования процесса разрушения горной породы при дроблении принимаем кусок породы как однородный изотропный однофазный объем материала, подлежащего разделению по случайным поверхностям. При этом образуются частицы различной формы и размеров. Первая стадия, предшествующая разрушению характеризуется формированием зон напряжений под действием сил, не превышающих предела прочности на отрыв для данного куска горной породы. Она обусловлена наличием нарушений кристаллической решетки и других дефектов и сопровождается изменениями межмолекулярных, межатомных связей и ростом микротрещин.

Вторая стадия – образование новой поверхности, которая сопровождается разрушением и развитием магистральной трещины. Свежеобразованная поверхность не является равновесной (разрыв сплошности сопровождается формированием точечных дефектов и дислокаций) и содержит большое количество активных центров [4], которые непосредственно вступают в физико-химические реакции с внешней средой.

Таблица 1

Месторождения строительного камня

Наименование месторождения	Тип горной породы	Водопоглощение щебня, %			Дробимость щебня в водонасыщенном состоянии, % потерь по массе		
		5-10 мм	10-20 мм	20-40 мм	5-10 мм	10-20 мм	20-40 мм
1. Раменское	Гранит, гнейсогранит/среднезернистый	0,43	0,18	0,17	11,38	10,29	15,92
2. Кестеньга (54 км)	Гранит/-среднезернистый	1,53	1,34	0,72	16,15	13,38	20,15
3. Кокосалми	Гранит/среднезернистый	1,73	1,22	0,81	22,35	22,02	23,70
4. Братское	Гранит/, среднезернистый	0,56	0,26	0,18	10,84	8,78	11,03
5. Гютюлампи	Гранит, гнейсогранит/средне- крупнозернистый	0,87	0,71	0,55	12,83	13,04	16,25
6. Калалампи	Гранит/средне-крупнозернистый	0,56	0,27	0,17	9,16	7,56	9,31
7. Копаковское	Гранит, гнейсогранит/мелко-среднезернистый	0,31	0,28	0,23	8,36	7,08	11,00
8. Паперо	Гранит/среднезернистый	0,66	0,43	0,27	7,26	8,30	12,61
9. Петрогранит	Гранит/среднезернистый	0,57	0,41	0,38	10,25	11,22	16,94
10. Поросозеро	Гранит, гнейсогранит/средне- крупнозернистый	0,63	0,43	0,37	15,31	15,00	19,11
11. Сурияйки	Гранит/среднезернистый	0,49	0,36	0,19	6,81	6,94	13,12
12. Уксунйоки	Гранит, гнейсогранит/средне- крупнозернистый	0,65	0,49	0,16	11,74	9,69	12,72

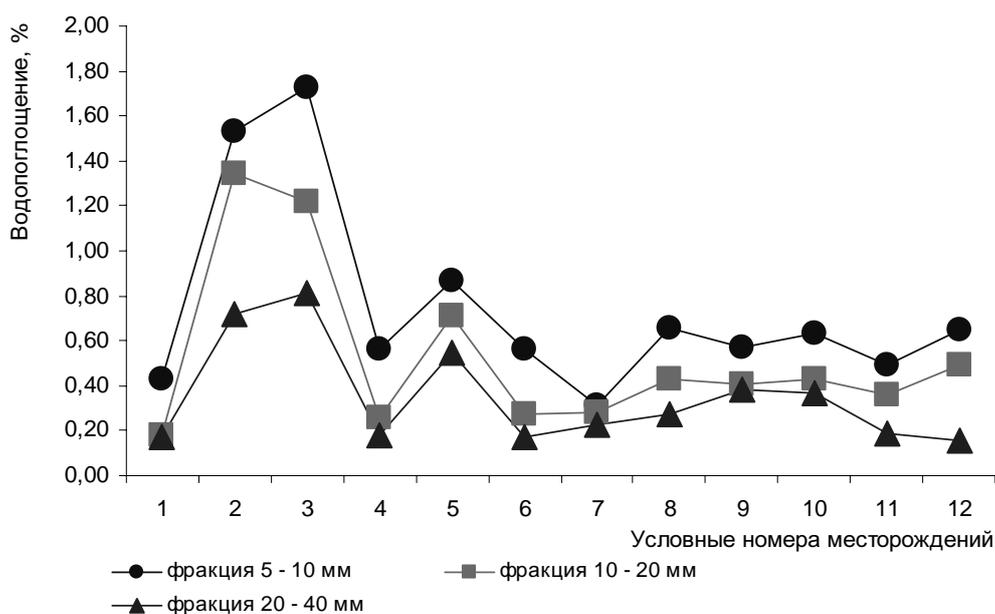


Рис. 1. Значение показателя водопоглощения щебня для различных месторождений гранита по фракциям

При водонасыщении щебня агрессивной внешней средой поверхностно-активным веществом (ПАВ) является вода, которая стремится проникнуть внутрь куска материала по имеющимся трещинам, устья которых выходят на поверхность твердого тела. При этом адсорбционный слой мигрирует вплоть до того места в клиновидном конце трещины, где размеры молекулы ПАВ препятствуют дальнейшему проникновению. Глубина проникновения воды при атмосферном давлении и комнатной температуре ограничивается, как правило, первыми мм. Поскольку количество трещин на поверхностях зерен с различной площадью неодинаково, следовательно, для оценки нарушенности зерна щебня нами предлагается ввести показатель удельного водопоглощения. По физическому смыслу этот показатель характеризует избыток поглощенной воды (ПАВ) поверхностным слоем, отнесенный к единице поверхности твердого тела (S – площадь поверхности зерна щебня) и обозначается $W_{уд.}$ г/мм².

$$W_{уд.} = \frac{W}{S} \quad (1)$$

При этом по мере увеличения дисперсности, поверхностная энергия возрастает, так как увеличивается число молекул, выводимых на поверхность. Следовательно, растет количество активных центров и микродефектов, взаимодействующих с водой, что приводит к увеличению удельного водопоглощения для более нарушенных дробленых зерен.

Геометрическая форма свежесформированной поверхности для кубовидного щебня может быть описана в виде шара или поверхностями, приближающимися по форме к шару (рис. 2). Допустим, что весь объем горной породы состоит только из одинаковых по размеру шарообразных кусков диаметром D , соответствующих полному остатку на контрольном сите с отверстиями d , и рассмотрим форму вновь образованной поверхности при дроблении исходных кусков горной породы. При этом каждый шар может рассекаться таким образом, что площадь его сечения будет изменяться от площади большого круга до нуля. Вероятность рассечения каждого шара в любой точке его диаметра (d) одинакова. Следовательно, можно определить среднюю площадь сечения путем интегрирования площадей сечения от 0 до $d/2$.

$$s_{ср} = \frac{2}{d} \int_0^{\frac{d}{2}} \pi d^2 \partial d = \frac{2}{3} \pi d^2 \Big|_0^{\frac{d}{2}} = \frac{1}{6} \pi d^2 \quad (2)$$

При дроблении горных пород на щебень степень дисперсности зерен увеличивается по мере увеличения степени дезинтеграции материала, чем объясняются более высокие значения удельного водопоглощения мелкой фракции щебня для изверженных горных пород с одного месторождения. В табл. 2 приведены значения теоретического удельного водопоглощения (рассчитанного по выше приведенным формулам) и экспериментальные данные. Выявилась одна очевидная закономерность, за счет того, что зерна имеют неправильную форму, возникает погрешность – которая равна 2 для средних диаметров крупных фракций; и в др. случаях она имеет те же значения.

Таблица 2

Удельное водопоглощение щебня

Месторождение	Тип горной породы	Удельное водопоглощение $W_{уд.}$, г/мм ²					
		Фр. 5 – 10 мм, $d_{ср.}=7,5$ мм		Фр. 10 – 20 мм, $d_{ср.}=15,0$ мм		Фр. 20 – 40 мм, $d_{ср.}=30,0$ мм	
		Экспер.	Расчет	Экспер.	Расчет	Экспер.	Расчет
Копаковское 2	Гранит, гнейсогранит	$6,73 \times 10^{-4}$	-	$2,36 \times 10^{-4}$	-	$2,21 \times 10^{-4}$	-
Братский уч.3	Гранит	$3,58 \times 10^{-4}$	$4,00 \times 10^{-4}$	$1,81 \times 10^{-4}$	$3,71 \times 10^{-4}$	$1,39 \times 10^{-4}$	$2,63 \times 10^{-4}$

В процессе изучения поведения горной породы в технологических процессах прочностные свойства щебня оценивались по показателю дробимости, определяемому по степени разрушения зерен при сжатии пробы в цилиндре. Уровень влияния микроповреждений на дробимость, а, следовательно, и на качество щебня прослежен, где показана зависимость показателя дробимости от водопоглощения (микротрещиноватости) (рис. 3.).

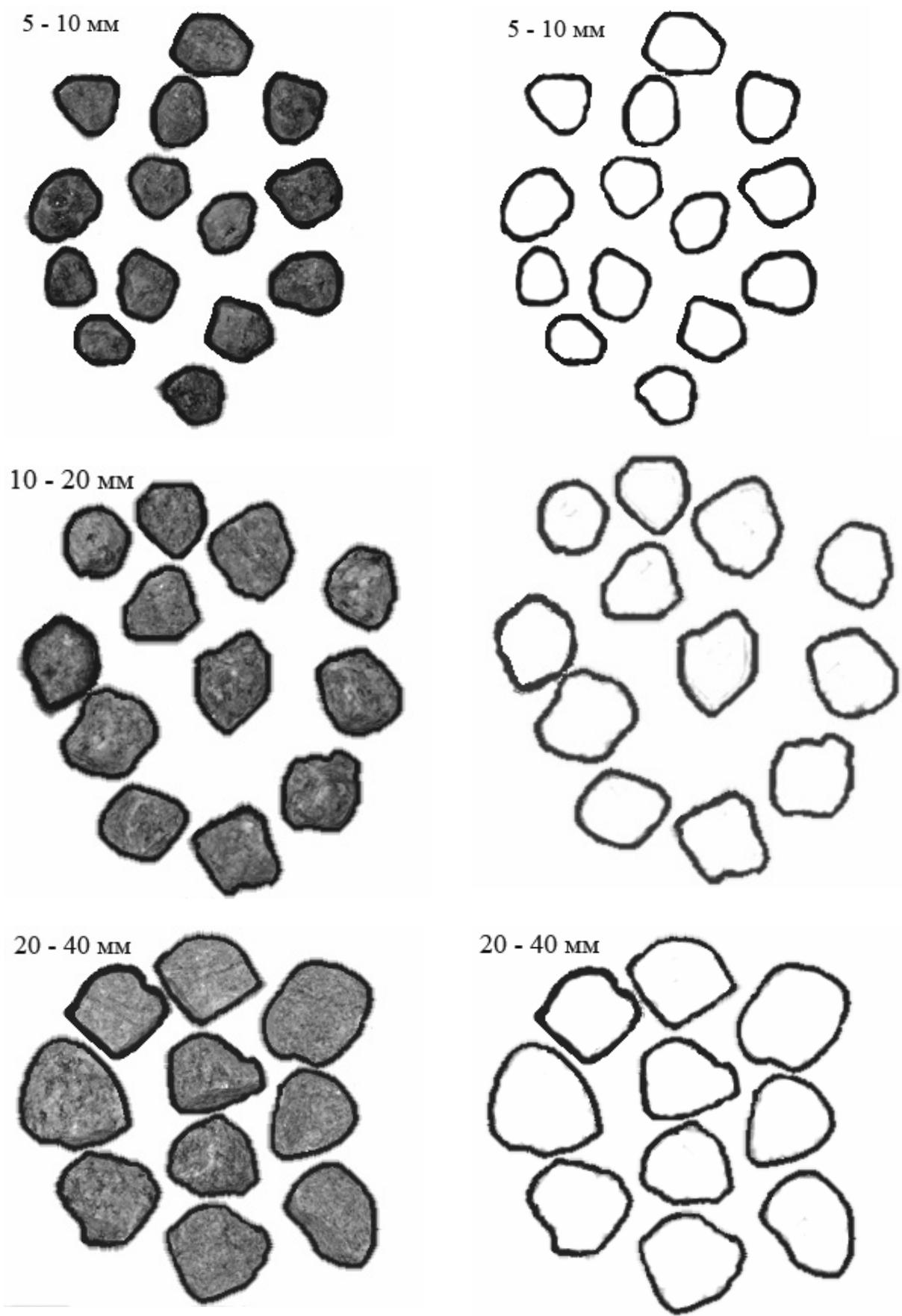


Рис. 2 Фотографии поверхности зерен щебня кубовидной формы по фракциям

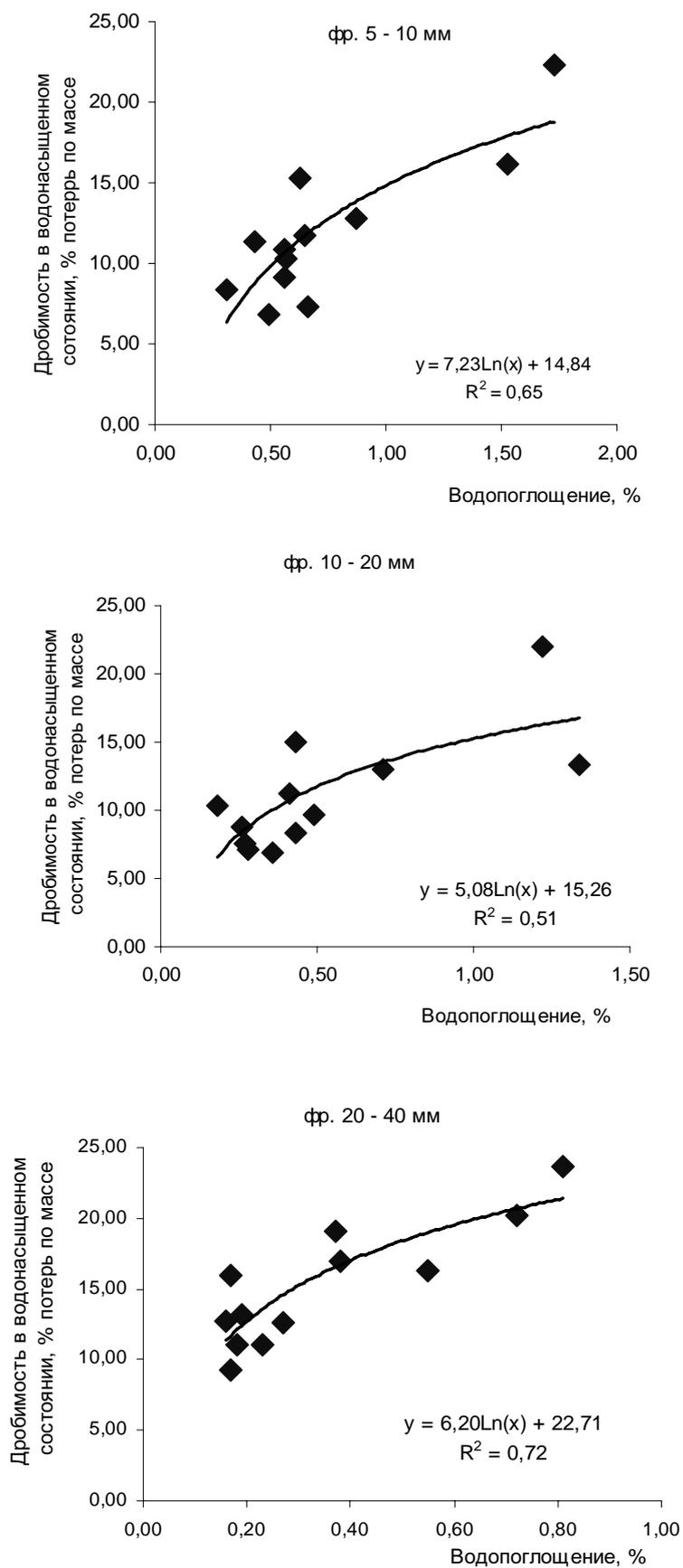


Рис. 3. Зависимость дробимости щебня от водопоглощения для различных месторождений гранита по фракциям (◆ - условное обозначение месторождения)

Результаты исследования свидетельствуют, что чем выше у горной породы значение водопоглощения (большее количество микроповреждений), тем выше потери при дробимости и, соответственно, ниже прочность щебня. Для общего случая изверженных горных пород зависимость дробимости от водопоглощения может быть записана в следующем виде:

$$D_p = A \ln(W) + B \quad (3)$$

где D_p – потери при дробимости щебня в цилиндре, %; W – водопоглощение щебня, %; A и B – коэффициенты уравнения, зависящие от свойств материала, \ln – натуральный логарифм.

Наличие воды в трещине в качестве поверхностно-активного вещества приводит к уменьшению сил притяжения между атомами, в связи с чем уменьшаются напряжения, необходимые для разрыва связей между атомами в вершине трещины. В этом случае критической длине трещины соответствуют значительно меньшие напряжения, и прочность пород уменьшается [2], что, соответственно, приводит к снижению долговечности таких материалов.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что:

- микротрещиноватость играет очень важную роль при формировании прочностных характеристик горных пород и в значительной степени определяет их долговечность;
- микроповреждения в щебне, наведенные при взрывном и механическом дроблении (разрушении горной породы) можно характеризовать показателями пористости и водопоглощения, которые, прежде всего, являются функцией микротрещиноватости породы;
- технологический передел горных пород при производстве строительных материалов (щебня) достаточно существенно меняет физико-механические характеристики материала по сравнению с их исходными (in situ) показателями.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Республика Карелия в цифрах. Статистический сборник / Карелиястат. Петрозаводск, 2007. 346 с.
2. Ревнивцев В.И., Гапонов Г.В., Зарогатский Л.П. и др. Селективное разрушение минералов. М.: Недра, 1988. 286 с.
3. Мясникова О.В., Шеков В.А. Исследование динамики поведения микротрещиноватости наведенной взрывом в гранитах // В сб.: Геолого-технологические исследования индустриальных минералов Фенноскандии. Петрозаводск, 2003. С. 82-85.
4. Молчанов В.И., Селезнева О.Г., Жирнов Е.Н. Активация минералов при измельчении. М.: Недра, 1988. С. 207.