На правах рукописи

Шелаева Татьяна Борисовна

Механохимическая активация стекольной шихты

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Москва – 2015 год

Работа выполнена в Российском химико-технологическом университете имени Д. И. Менделеева на кафедре химической технологии стекла и ситаллов и в лаборатории № 23 открытого акционерного общества «Научно-исследовательский институт технического стекла»

Научный руководитель:

кандидат технических наук, доцент **Михайленко Наталия Юрьевна**, профессор кафедры химической технологии стекла и ситаллов Российского химико–технологического университета имени Д. И. Менделеева

Научный консультант:

доктор технических наук, профессор **Солинов Владимир Федорович,** генеральный директор открытого акционерного общества «Научно-исследовательский институт технического стекла»

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор **Гулоян Юрий Абрамович**, научный консультант общества с ограниченной ответственностью «Научно-исследовательский институт стекла»

кандидат технических наук **Левитин Леонид Яковлевич**, заведующий технологическим отделом открытого акционерного общества «Институт стекла»

Ведущая организация:

открытое акционерное общество «НПО Стеклопластик»

Защита состоится «15» июня 2015 г. в _____ часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.12 на базе Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д. И. Менделеева и на официальном сайте РХТУ им. Д. И. Менделеева. Автореферат диссертации размещен на официальном сайте РХТУ им. Д. И. Менделеева и на официальном сайте ВАК.

Автореферат диссертации разослан «____» _____ 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
Д 212.204.12 Н. А. Макаров

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Обеспечение конкурентоспособности отечественного стекольного производства в условиях высокого темпа мирового научно-технического прогресса требует совершенствования стекловарения в направлении повышения энергоэффективности и качества выпускаемой продукции. Перспективным методом интенсификации стекловарения является механохимическая активация стекольной шихты посредством тонкого совместного измельчения сырьевых материалов.

Известно, что механохимическая активация исходного сырья является мощным средством интенсификации физико-химических процессов химической технологии. Имеются данные, свидетельствующие о положительном влиянии измельчения сырьевых материалов, особенно наиболее тугоплавких компонентов стекольных шихт, на кинетику отдельных этапов стекловарения. Однако подавляющее большинство исследований, проведенных в данном направлении, касается стекольных шихт достаточно грубой дисперсности (50 – 100 мкм). Более того, выводы исследователей о влиянии измельчения шихты на стекловарение в целом и осветление стекломассы в частности достаточно противоречивы, а сведения о качественных показателях стекол, сваренных на основе механоактивированных шихт, весьма ограничены. Эти вопросы требуют дальнейшего научно-технологического анализа на основе современного экспериментального материала.

Настоящий уровень теоретических представлений о физико-химических процессах, сопровождающих тонкое измельчение вещества, и создание энергонапряженных помольных агрегатов открывают новые возможности как в изучении механохимической активации стекольных шихт, так и в разработке энергоэффективных технологий получения высококачественных стекол на основе этих шихт.

Среди практических задач, которые могут быть решены в результате использования механоактивированных шихт, важнейшей является задача повышения однородности и прочностных характеристик стекол для авиационного остекления и прозрачной брони при снижении энергозатрат на их варку.

Другая актуальная технологическая задача, связанная с необходимостью снижения температуры стекловарения и повышения однородности материала путем применения механоактивированной шихты, встает при синтезе тугоплавких ситалловых стекол технического назначения, в частности, ситаллов бесщелочных составов.

Цель работы. Развитие физико-химических представлений и разработка технологических основ интенсификации стекловарения и повышения качества стекла путем механохимической активации стекольной шихты применительно к натрийкальцийсиликатным стеклам и бесщелочным ситалловым стеклам.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи:**

1. Определение гранулометрических и структурных характеристик механоактивированного кварцевого песка, выявление особенностей кинетики и оптимизация режимов его тонкого диспергирования в энергонапряженном помольном агрегате.

2. Анализ особенностей физико-химических превращений при нагревании механоактивированных бинарных смесей «песок – сода» и «песок – мел» как основы традиционных стекольных шихт.

3. Изучение силикатообразования, стеклообразования, осветления в механоактивированных натрийкальцийсиликатных шихтах и качественных показателей стекол на их основе.

4. Выявление возможности снижения температур варки тугоплавких стронцийалюмосиликатных ситалловых стекол путем механоактивации их шихт. Определение влияния механоактивации шихты на процесс ситаллизации стекла.

Научная новизна работы:

1. Теоретически обосновано и экспериментально установлено интенсифицирующее воздействие механохимической активации стекольной шихты на процесс стекловарения натрийкальцийсиликатных и бесщелочных стронцийалюмосиликатных стекол, проявляющееся в смещении температурных диапазонов основных этапов стекловарения (твердофазных реакций силикатообразования, проявления первичного расплава, стеклообразования) в низкотемпературную область: на 200 – 250 °С в натрийкальцийсиликатной шихте и на 100 – 200 °С в бесщелочной алюмосиликатной шихте соответственно, обусловленное увеличением поверхности контакта компонентов шихты, частичным разрушением и аморфизацией кристаллической структуры зерен кварца, более полной гомогенизацией шихты.

2. Показано, что высокая однородность натрийкальцийсиликатного стекла, синтезированного на основе механоактивированной шихты, обеспечивает существенное повышение его минимальной и средней прочности на изгиб – в 3 и 2,5 раза соответственно по сравнению со стеклом на основе традиционной шихты. Результатом высокой однородности стронцийалюмосиликатного стекла является более равномерная стеклокристаллическая структура ситалла на его основе.

3. Обнаружено, что раннее появление первичного расплава при варке механоактивированных шихт ингибирует процессы восстановления элементов переменной валентности (Fe^{3+}, Ti^{4+}), протекающие главным образом в твердой фазе на начальных этапах стекловарения, и обусловливает смещение окислительно-

восстановительного равновесия этих элементов в стекле в состояние окисления. Результатом этого является повышение светопропускания и снижение нежелательного цветового оттенка натрийкальцийсиликатных стекол без введения химических обесцвечивателей.

Практическая значимость работы:

1. Предложен способ получения высокооднородного авиационного стекла для изготовления изделий конструкционной оптики путем механохимической активации стекольной шихты, обеспечивающий повышение его минимальной прочности в 3 раза и средней прочности в 2,5 раза.

2. Разработан эффективный способ интенсификации стекловарения тугоплавкой ситалловой шихты путем ее механохимической активации, обеспечивающий снижение температуры варки с 1650 °С до 1550 °С при получении стеклогранулята. Это позволяет варить бесщелочные тугоплавкие ситалловые стекла в стекловаренных печах традиционной конструкции при сниженных энергетических затратах. Ситалл, полученный на основе механоактивированной шихты, отличается более однородной стеклокристаллической структурой по сравнению с ситаллом из традиционной шихты, что в перспективе позволит повысить эксплуатационные показатели материала и увеличить выход годной продукции.

3. Разработанные технологические рекомендации изложены в материалах заявок на изобретение «Способ приготовления стекольной шихты» № 2014106638 от 24 февраля 2014 г. и «Способ варки стекла» №2014114840 от 15 апреля 2014 г.

Достоверность полученных данных, обоснованность положений и выводов диссертации подтверждается большим объемом проведенных экспериментов, совпадением результатов, полученных с применением комплекса современных методов исследования, а также согласованием с литературными данными.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы были представлены на всероссийских и международных конференциях и конкурсах: III и IV Международная конференция Российского химического общества им. Д. И. Менделеева «Ресурсосберегающие и энергоэффективные технологии в химической и нефтехимической промышленности» (Москва, РХТУ им. Менделеева, 2011 г.) и «Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов» (Москва, РХТУ им. Менделеева, 2012 г.); IV Всероссийская конференция по химической технологии «Технология неорганических веществ и материалов» (Москва, ИОНХ РАН, 2012 г.); Международная конференция молодых ученых по химии и химической технологии «Успехи в химии и химической технологии» (Москва, РХТУ им. Менделеева,

2012 г.); Всероссийский смотр-конкурс научно-технического творчества студентов вузов «ЭВРИКА» (Новочеркасск, ЮРГТУ НПИ, 2012 г.); 7-я Международная конференция «Стеклопрогресс-XXI» (Саратов, ОАО «СИС», 2014 г.); IV Международная конференция по химии и химической технологии (Ереван, ИОНХ НАН РА, 2014 г.). По материалам диссертации опубликовано 11 печатных работ, в том числе 3 статьи в журналах, включенных в перечень ВАК. В патентное ведомство РФ поданы 2 заявки на изобретение «Способ приготовления стекольной шихты» № 2014106638 от 24 февраля 2014 г и «Способ варки стекла» № 2014114840 от 15 апреля 2014 г.

Личный вклад автора заключается в разработке методологических подходов к исследованию физико-химических процессов, происходящих в механоактивированной стекольной шихте при стекловарении, свойств стекла синтезированного на ее основе, а также в проведении исследований по тематике работы, обработке и интерпретации полученных результатов. Отдельные исследования выполнялись с привлечением сотрудников ОАО «Научно-исследовательский институт технического стекла», Международной лаборатории функциональных материалов на основе стекла им. П. Д. Саркисова и ЦКП РХТУ им. Д. И. Менделеева.

Объем и структура диссертации.

Диссертация состоит из введения, восьми глав, общих выводов и списка используемой литературы. Общий объем диссертации – 133 страницы машинописного текста, включая 55 рисунков, 17 таблиц и библиографию, содержащую 140 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

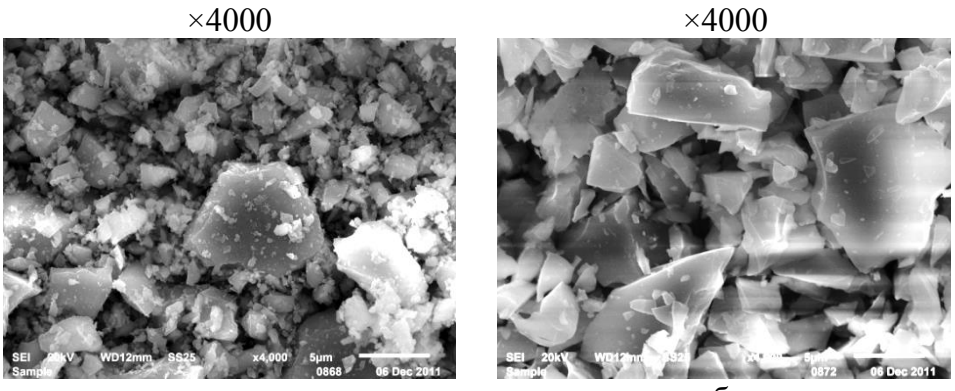
Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи исследования, представлена научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В **первой главе** обобщены современные представления о физико-химических процессах, протекающих на отдельных этапах стекловарения, проанализировано влияние химической активности и гранулометрии сырьевых материалов на варку шихты и качество получаемого стекла. Рассмотрены основные способы подготовки стекольной шихты (традиционная, компактированная, гидротермальная, измельченная шихты), их технологические особенности. Приведены сведения по стекловарению современных составов стекол на основе шихт, прошедших различные виды предварительной обработки (Гулоян Ю. А., Горина И. Н., Крашенинникова Н. С., Матвеев М. А., Мелконян Р. Г., Минько Н. И., Солинов В. Ф. и др.).

Рассмотрены физико-химические основы механохимической активации твердых материалов; характер структурных изменений вещества, имеющих место в ходе диспергирования; влияние среды на процесс диспергирования; использование явления механоактивации в химической технологии. Приведены основные типы современных аппаратов, применяемых для тонкого измельчения материалов. Показано развитие представлений о механоактивации твердых материалов в трудах отечественных и зарубежных исследователей (Авакумов Е. Г., Беляков А. В., Сулименко Л. М., Ходаков Г. С., Burns J.N., Nordswood D.O. и др.).

Во **второй главе** изложена методика механохимической активации сырьевых материалов, политермической обработки шихты и синтеза стекол. Описаны методы определения гранулометрических и структурных характеристик материалов; физико-химические и структурные методы исследования процессов стекловарения и ситаллизации; методика подготовки образцов и определения однородности и прочности стекла.

В **третьей главе** представлены и проанализированы результаты исследования кварцевого песка (основного тугоплавкого компонента шихты силикатных стекол) при его тонком измельчении в планетарной мельнице. Установлено, что независимо от среды, в которой осуществляется диспергирование (воздушная, водная), эффективность измельчения снижается при достижении удельной поверхности материала 13000 $см^2/г$ (метод воздухопроницаемости) или 35000 $см^2/г$ (метод лазерной гранулометрии); кинетические кривые измельчения достигают насыщения при времени помола 40 – 60 мин. В материале после сухого измельчения зафиксировано образование субмикронной фракции, концентрирующейся на поверхности более крупных зерен кварца и вызывающей развитие агломерационных процессов. В водной среде замедление процесса обусловлено увеличением доли частиц, достигших предела измельчения по механизму раскалывания зерна в местах соединения монокристаллических блоков.



а б

Рис. 1. Микрофотографии кварцевого песка после сухого (а) и мокрого (б) помола в течение 60 мин.

Показано, что подводимая энергия мелющих тел при измельчении песка затрачивается не только на образование новой поверхности, но и на структурные изменения кристаллов α-кварца – разупрочнение и частичную аморфизацию его кристаллической решетки, что подтверждено результатами исследования материала методами РФА, ДСК, ИКС. Среда измельчения оказывает влияние на кинетику процесса: при сухом помоле в течение 60 мин аморфизируется около 40 масс. % α-кварца; при мокром помоле – около 10 масс.% , что обусловлено разной энергией столкновения мелющих тел с измельчаемым материалом в воздушной и водной средах. Накопление структурных дефектов вызывает увеличение химической активности кремнезема и является предпосылкой интенсификации процессов стекловарения силикатных стекол.

В **четвертой главе** изучены особенности взаимодействия кремнезема с карбонатом натрия и карбонатом кальция в механоактивированных бинарных смесях «кварцевый песок – сода» и «кварцевый песок – мел». Показано, что механохимическая активация путем тонкого совместного помола компонентов в планетарной мельнице до удельной поверхности 11000 – 12000 $см^2/г$ приводит к увеличению их химической активности. Это вызывает, с одной стороны, смещение интервала силикатообразования в сторону низких температур на 200 – 250 и 50 – 100 °С для системы «песок – сода» и «песок – мел» соответственно, с другой – активизирует процессы твердофазного взаимодействия компонентов. Результатом последнего обстоятельства является образование более высококремнеземистых соединений ($Na_2O{\cdot}2SiO_2$, $CaO{\cdot}SiO_2$ вместо $Na_2O{\cdot}SiO_2$, $2CaO{\cdot}SiO_2$), приводящее к более полному усвоению кремнезема в форме силикатов, что повышает потенциальную способность шихты к образованию более однородного стекольного расплава. Более глубокое активирующее воздействие тонкое измельчение оказывает на систему «песок – сода».

В **пятой главе** изложены результаты исследования процесса стекловарения механоактивированных натрийкальцийсиликатных шихт, структуры и свойств стекол на их основе. Состав изученных шихт близок к составу шихты листового стекла. Удельная поверхность активированных шихт составила 11000 $см^2/г$; основная фракция имела размер 1 – 8 мкм.

Основные особенности и преимущества процесса стекловарения механоактивированных шихт по сравнению с традиционной шихтой (табл.1) заключаются в следующем:

– смещение начала твердофазных реакций силикатообразования на 200 – 250 °С в область низких температур (520 и 760 °С соответственно);

– появление жидкой фазы (первичного расплава) в результате плавления эвтектик на 100 °С раньше (при 725 и 825 °С соответственно);

– образование более высококремнеземистых (по сравнению с метасиликатами) натрийкальцийсиликатных соединений $Na_2O{\cdot}CaO{\cdot}3SiO_2$; $Na_2O{\cdot}3CaO{\cdot}6SiO_2$ при твердофазных и жидкофазных реакциях, вызывающее практически полное исчезновение свободного кварца по завершении этапа силикатообразования;

– более полное удаление летучих продуктов химического взаимодействия на этапах силикато- и стеклообразования – при 800 °С потери массы составили 90 % и 10 % соответственно, что положительно сказалось на степени осветления расплава;

– более полное завершение осветления стекломассы – при 1550 °С (выдержка 1 ч) стекольный расплав содержал пузыри размером до 15 мкм в количестве 0 – 10 шт./мм^2 и 30 – 70 шт./мм^2 для механоактивированной и традиционной шихты соответственно;

– более высокая гомогенность шихты на макро- и микро уровне.

Таблица 1.

Характеристика процессов, проходящих при нагревании натрийкальцийсиликатных шихт

Процесс, состояние шихты	Температурный диапазон, продукты силикатообразования в шихте		
	неактивированная	активированная сухим помолом	активированная мокрым помолом
Спек Силикатообразование в твердой фазе	760 – 825 °С Удаление до 10 % CO_2 $2CaO{\cdot}SiO_2$	520 – 725 °С Удаление до 50 % CO_2. $Na_2O{\cdot}CaO{\cdot}3SiO_2$	550 – 725 °С Удаление до 50 % CO_2. $Na_2O{\cdot}CaO{\cdot}3SiO_2$
Спек Появление первичного расплава Силикатообразование в присутствии жидкой фазы	825 – 950°С Удаление до 90 % CO_2 $2CaO{\cdot}SiO_2$, $Na_2O{\cdot}CaO{\cdot}3SiO_2$	725 – 850 °С Удаление 100 % CO_2 $Na_2O{\cdot}CaO{\cdot}3SiO_2$, $Na_2O{\cdot}3CaO{\cdot}6SiO_2$	
Завершение силикатообразования Первичный расплав + твердая фаза (остеклованная шихта)	950 – 1050 °С Удаление 100 % CO_2 SiO_2 $Na_2O{\cdot}CaO{\cdot}3SiO_2$	850 – 1000 °С SiO_2 $Na_2O{\cdot}3CaO{\cdot}6SiO_2$	850 – 1050 °С SiO_2 $Na_2O{\cdot}3CaO{\cdot}6SiO_2$
Стеклообразование	1050 – 1300 °С	1000 – 1100 °С	1050 – 1150 °С
Осветление	1300 – 1550 °С	1100 – 1550 °С	1150 – 1550 °С
Диаметр пузыря, мкм (1550 °С)	3 – 15	0 – 3	0 – 10
Число пузырей, шт./мм^2 (1550 °С)	30 – 70	0 – 10	10 – 30

Таким образом, повышение активности механоактивированных шихт за счет увеличения удельной поверхности компонентов, частичной аморфизации зерен песка и более полной гомогенизации смеси оказывает положительное прямое или косвенное воздействие на все этапы получения стекольного расплава.

Для практической реализации преимуществ механоактивированных шихт рекомендовано осуществлять их предварительное компактирование и термическую обработку (800 – 850 °С) с целью предотвращения потерь шихты при транспортировке и хранении, а также возможного вспенивания шихты при стекловарении.

При синтезе стекол на основе механоактивированных шихт обнаружен устойчивый эффект повышения их светопрозрачности и снижения нежелательного зелено-голубоватого оттенка, обусловленного хромофором Fe^{2+}, без введения специальных обесцвечивателей (рис. 2). Вероятная причина этого нетривиального и неописанного в литературе результата, на наш взгляд, состоит в следующем. Как отмечает ряд авторов, процессы восстановления компонентов шихты при стекловарении, в том числе Fe^{3+} до Fe^{2+}, проходят главным образом на этапе твердофазных реакций силикатообразования и существенно менее характерны для расплава. По-видимому, раннее образование жидкой фазы в механоактивированной шихте ингибирует восстановительный процесс, снижая количество сильного хромофора Fe^{2+} в готовой стекломассе, что положительно сказывается на спектральных характеристиках стекла.

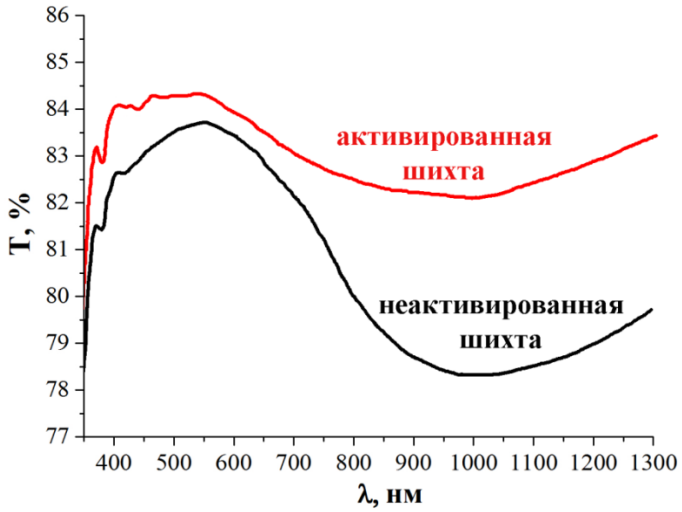
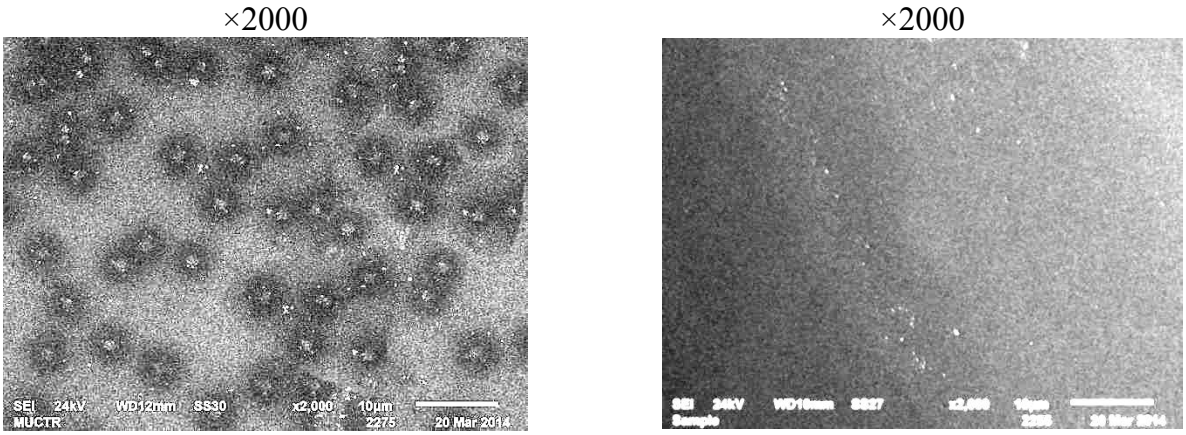


Рис. 2. Кривые пропускания стекол из активированной сухим способом и неактивированной шихты

Одна из практических целей работы состояла в достижении повышенных прочностных показателей натрийкальцийсиликатного стекла, используемого для остекления летательных аппаратов и изготовления прозрачной брони. Предпосылкой достижения высоких прочностных показателей стекол является увеличение их химической однородности, в частности, за счет механоактивации стекольной шихты. Для оценки степени однородности синтезированных стекол использовали электронную микроскопию и определение статистического размаха значений микротвердости как структурочувствительного свойства стекла.

На микрофотографиях поверхности сколов стекол, сваренных из шихты традиционной гранулометрии (рис. 3а), фиксируются скопления сферических объектов размерами около 5 мкм, в центре каждого из которых присутствуют кристаллические образования размером 1 – 2 мкм, идентифицированные как остатки растворяющихся кварцевых зерен, окруженные высококремнеземистым расплавом. На сколах стекол, сваренных из активированной шихты, подобных объектов не обнаружено. Сколы имеют однородную гладкую поверхность (рис. 3б), что указывает на более полное завершение диффузионного растворения зерен кварца и высокую химическую однородность стекла.



а б

Рис. 3. Микрофотографии сколов стекол из неактивированной (а) и активированной (б) шихты

Статистический анализ результатов определения микротвердости стекол, выполненный на сериях по 100 измерений, подтверждает более высокую степень однородности стекол, сваренных из механоактивированных шихт. Так, статистические размахи ΔH и ΔH_1 значений микротвердости стекла, сваренного из механоактивированной шихты, на 30 % ниже соответствующих величин у стекла, сваренного из традиционной шихты (табл. 2). Это свидетельствует о более однородном поле межмолекулярных сил сцепления в структуре стекла на основе механоактивированной шихты, то есть о более высокой однородности его структуры.

Прочность синтезированных стекол определяли методом центрально-симметричного изгиба на образцах, протравленных в смеси серной и плавиковой кислот на глубину 250 мкм для исключения влияния поверхностных дефектов.

Стекло, сваренное из активированной шихты, имеет существенно более высокие показатели прочности по сравнению со стеклом на основе традиционной шихты (табл. 2). При этом наибольшая разница в значениях прочностных характеристик стекол – более чем в 3 раза, наблюдается для минимальных значений предела прочности (Rmin), а наименьшая разница – для максимальных значений предела прочности (Rmax). Этот факт

является дополнительным подтверждением более однородной структуры стекла на основе активированной шихты, поскольку минимальная прочность Rmin определяется количеством и размером микродефектов и неоднородностей в объеме стекла, и высокое значение именно этого показателя является следствием менее дефектной структуры материала. В то же время максимальные значения прочности Rmax при испытаниях реализуются на наиболее бездефектных образцах стекол и, соответственно, не должны сильно зависеть от количества дефектов в стекле в целом, что и наблюдается в изученных стеклах. Тем не менее, разница этих значений прочности (Rmax акт/Rmax неакт = 1,23) свидетельствует о том, что даже наиболее бездефектные образцы стекла на основе традиционной шихты имеют менее однородную структуру, чем стекло на основе активированных шихт.

Таблица 2.

Микротвердость и прочность натрийкальцийсиликатных стекол на основе неактивированной и механоактивированных шихт

Свойство	Стекло из шихты:		
	неактивированной	активированной	
Микротвердость, МПа			
H max	6400	6500	
H ср	5850 ± 30	6000 ± 20	
H min	4600	5500	
Δ H = (H max – H min)	1800	1000	
Δ H_1 = (H ср – H min)	1250	500	
Предел прочности на ЦСИ, МПа			Rакт/Rнеакт
Rmax	920	1120	1,23
Rср	320 ± 160	820 ± 225	2,56
Rmin	145	450	3,10

Таким образом, механохимическая активация натрийкальцийсиликатной шихты способствует интенсификации варки стекла, обеспечивает достижение его более однородной структуры и повышение наиболее критичных минимальных значений прочности в 3 раза, а также положительно влияет на спектральные характеристики стекла.

Шестая глава посвящена решению задачи, актуальной для технологии широкого класса тугоплавких стеклокристаллических материалов – интенсификации стекловарения

и снижению температур варки ситалловых стекол до уровня, обеспечивающего их получение в печах традиционной конструкции при температурах, характерных для современных стекольных технологий (не выше 1550 – 1600 °С).

Исследование проводили на шихтах жаро- и термостойкого радиопрозрачного бесщелочного стронцийалюмосиликатного ситалла (катализатор кристаллизации – TiO_2), перспективного для изготовления элементов конструкции летательных аппаратов и ракет. Температура варки разработанных составов этого материала – не менее 1650 °С. Для снижения температуры стекловарения подготовленную стекольную шихту подвергали сухой или мокрой механохимической активации в планетарной мельнице до удельной поверхности 10000 – 12000 $см^2/г$ при размере частиц основной фракции после измельчения менее 10 мкм.

Комплексное исследование процессов, проходящих при нагревании ситалловых шихт, позволило выявить характер фазовых превращений на разных стадиях стекловарения, из которых основными являются твердофазное образование титаната стронция $SrTiO_3$ и силикатов стронция переменного состава, последующее выделение наиболее тугоплавкой фазы – алюмосиликата стронция $SrAl_2Si_2O_8$, образование первичного расплава, растворение в нем оставшихся тугоплавких компонентов шихты и продуктов их взаимодействия (табл. 3).

Таблица 3.

Температурные диапазоны процессов, проходящих в стронцийалюмосиликатных шихтах при нагревании

Процесс	Температура, °С		
	Шихта		
	неактивированная	активированная сухим помолом	активированная мокрым помолом
Образование $SrTiO_3$ и силикатов стронция в твердой фазе	925 – 1250	925 – 1150	925 – 1100
Начало образования $SrAl_2Si_2O_8$	1250	1050	1050
Появление жидкой фазы (остекловывание)	1450	1300	1300
Стеклообразование	1500 – 1600	1400 – 1550	1400 – 1550
Расплав без непровара	выше 1600	1550	1550

Последовательность фазовых превращений не изменяется в механоактивированных шихтах, однако температурные диапазоны их протекания смещаются в низкотемпературную область на 100 – 150 °С. В целом образование готового стекольного

расплава, свободного от непровара, на основе механоактивированных шихт заканчивается при 1550 °С, в то время как для неактивированной шихты аналогичный результат не достигается и при 1600 °С.

Последовательность фазовых превращений при ситаллизации стекол (ликвационное расслоение, выделение тиалита Al_2TiO_5, моноклинной и гексагональной форм стронциевого анортита $SrAl_2Si_2O_8$), а также температурные диапазоны этих процессов для стекол на основе неактивированной и механоактивированных шихт практически не различаются. Вместе с тем образцы материалов на основе механоактивированных шихт в процессе ситаллизации приобретали гораздо более однородную стеклокристаллическую структуру, что свидетельствует о более однородной структуре исходных стекол по сравнению со стеклом на основе традиционной шихты.

Сравнительный анализ цветовых и спектральных характеристик материалов позволил заключить, что в стекле из неактивированной шихты присутствует определенное количество ионов титана в восстановленной форме Ti^{3+}, в то время как для стекол на основе механоактивированных шихт характерна окисленная форма Ti^{4+}. Это подтверждает более высокий окислительный потенциал стекол, синтезируемых из механоактивированных шихт, обнаруженный при исследовании натрийкальцийсиликатных стекол (см. гл. 5).

В **седьмой главе** приведен общий анализ результатов. Показано, что механохимическая активация стекольной шихты оказывает многофакторное влияние весь процесс стекловарения, что непосредственным образом отражается на свойствах получаемых стекол (табл. 4).

Таблица 4.

Основные результаты механохимической активации стекольной шихты

	Параметр	Результат
Подготовка шихты	Увеличение удельной поверхности шихты (снижение размера частиц)	Увеличение площади контакта фаз; увеличение поверхностной энергии; вынос части этапа гомогенизации из печи в аппарат-активатор
	Увеличение внутренней энергии	Увеличение химической активности компонентов шихты
Варка стекла	Практически полное связывание свободного кремнезема в силикаты	Увеличение гомогенности стекольного расплава; ускорение стекловарения
	Появление стекольного расплава при пониженной температуре	Фиксация более низкотемпературного окислительно-восстановительного состояния элементов переменной валентности

	Раннее разложение газосодержащих компонентов	Снижение газонасыщенности стекломассы; облегчение осветления
Свойства стекла	Высокая однородность стекломассы	Увеличение прочности стекла (особенно минимальных значений); обеспечение равномерной ситаллизации

Таким образом, механохимическая активация шихты является перспективным способом сокращения времени варки, снижения температуры варки, повышения качественных показателей стекол применительно к широкому классу составов.

В **восьмой главе** обсуждены технологические рекомендации по организации механохимической активации стекольной шихты, ее последующей варки и необходимому для этого оборудованию. Областью применения рассмотренной технологии является малотоннажное производство специальных видов стекол. Среди практических задач, решаемых предлагаемым способом, наиболее актуальными являются:

1. Получение высокопрочного листового стекла для авиационного остекления и прозрачной брони.
2. Снижение температуры стекловарения тугоплавких бесщелочных ситалловых стекол и повышение однородности ситаллов на их основе.

Выводы

1. Теоретически обосновано и экспериментально установлено, что механохимическая активация стекольной шихты посредством тонкого совместного измельчения ее компонентов в энергонапряженном диспергаторе является не только эффективным способом интенсификации стекловарения, но и повышает качество получаемого стекла с точки зрения его однородности. На основании полученных результатов разработаны технологические рекомендации по приготовлению механоактивированной шихты и ее последующей варке, изложенные в материалах заявок на изобретение «Способ приготовления стекольной шихты» № 2014106638 от 24 февраля 2014 г. и «Способ варки стекла» № 2014114840 от 15 апреля 2014 г. Областью применения предлагаемой технологии является малотоннажное производство специальных видов стекол.

2. Определены гранулометрические и структурные характеристики природного кварцевого песка, подвергнутого тонкому измельчению в энергонапряженном помольном агрегате, выявлены особенности кинетики и механизма его диспергирования в зависимости от среды измельчения, оптимизированы режимы диспергирования. С применением структурочувствительных методов анализа (рентгенофазовый анализ,

дифференциальная сканирующая калориметрия, ИК-спектроскопия) подтверждена частичная аморфизация кварцевого песка при измельчении по выбранным режимам.

3. Установлено, что механохимическая активация увеличивает варочную способность натрийкальцийсиликатных шихт, что проявляется в смещении температурных диапазонов отдельных стадий стекловарения в область низких температур, в том числе: начала твердофазных реакций силикатообразования на 200 – 250 °С; появления первичного расплава – на 100 ºС; этапа стеклообразования – на 100 – 150 °С; начала осветления на 100 – 150 °С по сравнению с традиционной шихтой. Отмечено образование более высококремнеземистых соединений на стадии силикатообразования и минимальное содержание остаточного кремнезема по завершении силикатообразования в механоактивированных шихтах.

4. Показано, что механохимическая активация шихты бесщелочного стронцийалюмосиликатного ситалла не оказывает влияния на последовательность фазовых превращений при стекловарении, однако смещает температурные диапазоны отдельных стадий в низкотемпературную область на 100 – 150 °С и обеспечивает практически полное связывание свободного кремнезема в силикаты, что позволяет снизить температуру варки стеклогранулята до 1550 °С (вместо температур 1650 °С, принятых в производстве этого ситалла).

5. Механохимическая активация стекольной шихты обеспечивает формирование более однородной структуры стекла, что подтверждено результатами электронномикроскопических исследований натрийкальцийсиликатных стекол и определением статистического размаха значений структурочувствительного свойства стекла – микротвердости. Высокая однородность ситалловых стекол, синтезированных на основе механоактивированных шихт, способствует формированию более однородной стеклокристаллической структуры ситалла.

6. Выявлено существенное повышение прочности натрийкальцийсиликатных стекол, сваренных на основе механоактивированных шихт: по минимальному значению прочности на центрально-симметричный изгиб – в 3 раза, по среднему значению – в 2,5 раза по сравнению со стеклом на основе традиционной шихты. Очевидно, это связано с их более высокой однородностью.

7. Обнаружено смещение окислительно-восстановительного равновесия ионов переменной валентности в сторону окисленной формы в стеклах на основе механоактивированных шихт, которому способствует раннее образование первичного силикатного расплава, ингибирующего реакции восстановления. Смещение окислительно-восстановительного состояния хромофора $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ в сторону окисления

в бесцветных натрийкальцийсиликатных стеклах, полученных на основе активированных шихт, создает положительный эффект просветления за счет повышения светопропускания и снижения нежелательного цветового оттенка.

Основное содержание работы отражено в следующих публикациях:

1. **Шелаева Т. Б.**, Михайленко Н. Ю., Солинов В. Ф., Саркисов П. Д. Механоактивация тугоплавких ситалловых шихт / Т. Б. Шелаева, Н. Ю. Михайленко, В. Ф. Солинов, П. Д. Саркисов // Доклады академии наук. – 2012. – Т. 447. - № 4. – С. 1 – 3.
2. Солинов В. Ф., Михайленко Н. Ю., **Шелаева Т. Б.** Механическая активация шихты как метод повышения прочности стекла / В. Ф. Солинов, Н. Ю. Михайленко, Т. Б. Шелаева // Стекло и керамика. – 2014. – № 1. – С. 3 – 6.
3. **Шелаева Т. Б.**, Михайленко Н. Ю., Солинов В. Ф. Синтез стронцийалюмосиликатного ситалла с применением механической активации шихты / Т. Б. Шелаева, Н. Ю. Михайленко, В. Ф. Солинов // Стекло и керамика. – 2014. - № 10. – С. 17 – 20.
4. Саркисов П. Д., Солинов В. Ф., Михайленко Н. Ю., **Шелаева Т. Б.** Механическая активация как метод снижения температуры стекловарения тугоплавких ситалловых систем / П. Д. Саркисов, В. Ф. Солинов, Н. Ю. Михайленко, Т. Б. Шелаева // Ресурсосберегающие и энергоэффективные технологии в химической и нефтехимической промышленности III Международная конференция Российского химического общества им. Д. И. Менделеева: тезисы докладов. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2011. – С 86 – 87.
5. **Шелаева Т.Б.**, Михайленко Н.Ю., Солинов В.Ф. Механическая активация как способ снижения температуры стеклообразования / Т. Б. Шелаева, Н. Ю. Михайленко, В. Ф. Солинов // Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов. IV Международная конференция Российского химического общества им. Д.И. Менделеева: тезисы докладов: в 2 т. Т. 1. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева : ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, 2012 – С. 335 – 337.
6. **Шелаева Т.Б.**, Михайленко Н.Ю., Солинов В.Ф. Механическая активация как способ снижения температуры силикатообразования и стеклообразования в натрийкальцийсиликатной шихте традиционного состава / Т. Б. Шелаева, Н. Ю. Михайленко, В. Ф. Солинов // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXVI, № 6 (135) – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. – С. 78 – 81.
7. **Шелаева Т. Б.**, Михайленко Н. Ю., Сулханов И. В. Механическая активация как метод снижения температуры стекловарения тугоплавких ситалловых систем / Т. Б. Шелаева,

Н. Ю. Михайленко, И. В. Сулханов // Химическая технология. (Сборник тезисов докладов): IV Всероссийская конференция по химической технологии, Всероссийская молодежная конференция по химической технологии, Всероссийская школа по химической технологии для молодых ученых и специалистов. Пленарные доклады. Технология неорганических веществ и материалов / Под редакцией Ю.А. Заходяевой, В.В. Беловой. – М.: Тип-Топ, 2012. – С. 408 – 411.

8. **Шелаева Т. Б.**, Михайленко Н. Ю. Интенсификация варки тугоплавкого ситалла путем механической активации стекольной шихты / Т. Б. Шелаева, Н. Ю. Михайленко // Сборник работ победителей отборочного тура Всероссийского смотра-конкурса научно-технического творчества студентов вузов «ЭВРИКА» / Мин-во образования и науки РФ, Юж.-Рос.гос.техн.ун-т. (НПИ). – Новочеркасск: ЛИК, 2012. – С. 85 – 87.
9. Солинов В. Ф., **Шелаева Т. Б.** Однородность на микроуровне – основа получения высокопрочного стекла / В. Ф. Солинов, Т. Б. Шелаева // Сборник докладов 7-й Международной конференции «Стеклопрогресс-XXI». – Саратов: ООО «Буква». – 2014. – С. 82 - 87.
10. Солинов В. Ф., Михайленко Н. Ю., **Шелаева Т. Б.** Получение стронций-алюмосиликатного ситалла повышенной однородности / В. Ф. Солинов, Н. Ю. Михайленко, Т. Б. Шелаева // Известия академии инженерных наук им. А.М. Прохорова. – 2014. – № 3. – С. 43 – 47.
11. **Шелаева Т. Б.**, Солинов В. Ф., Михайленко Н. Ю. Механоактивация шихты – перспективный способ улучшения эксплуатационных свойств стекла / Шелаева Т. Б., Солинов В. Ф., Михайленко Н. Ю. // IV Научная конференция Армянского химического общества (с международным участием). «Достижения и проблемы». Материалы конференции. – Ереван: Ер. Армянская химическая ассоциация, 2014. – С. 62 – 65.