

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

Шелаева Татьяна Борисовна

**Механохимическая активация стекольной
ШИХТЫ**

Специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель

кандидат технических наук,
профессор Н. Ю. Михайленко

Научный консультант

доктор технических наук,
профессор В. Ф. Солинов

Москва – 2015 год

Содержание

Введение.....	4
Глава 1. Аналитический обзор литературы	7
1.1 Однородность как важный показатель качества стекла.....	7
1.2 Развитие современных представлений о процессах стекловарения	9
1.2.1 Сырье для стекловарения.....	9
1.2.2 Физико-химические процессы на этапе силикатообразования.....	10
1.2.3 Физико-химические процессы на этапе стеклообразования	11
1.2.4 Гомогенизация стекольного расплава	12
1.2.5 Осветление стекольного расплава	14
1.2.6 Студка стекломассы	17
1.2.7 Особенности получения стекол с высокой однородностью.....	17
1.3 Современные способы подготовки стекольной шихты	20
1.3.1 Традиционный способ подготовки стекольной шихты	20
1.3.2 Уплотненная шихта.....	21
1.3.3 Синтетическая шихта	24
1.3.4 Измельченная шихта	25
1.4 Теория механохимической активации вещества и ее практическая реализация	28
1.4.1 Физико-химические основы механохимической активации.....	28
1.4.2 Явления, сопровождающие механохимическую активацию	31
1.4.3 Изменение состояния вещества в процессе механохимической активации	34
1.4.4 Влияние среды на прочность твердых тел	35
1.4.5 Влияние среды на процесс диспергирования	36
1.4.6 Современные аппараты для диспергирования материалов.....	42
Выводы по главе 1	43
Глава 2. Методическая часть	45
2.1 Методика механохимической активации сырьевых материалов.....	45
2.2 Методика термической обработки шихты и ситаллового стекла, синтез и термообработка	46
2.3 Определение гранулометрического состава дисперсных материалов	46
2.4 Методика изучения фазовых превращений в шихтах и стеклах.....	48
2.5 Определение однородности стекол.....	50
2.6 Определение прочности стекла	50
Глава 3. Исследование процесса механохимической активации кварцевого песка	51
Выводы по главе 3	62

Глава 4. Исследование механохимической активации бинарных смесей «песок – сода» и «песок – мел»	64
Выводы по главе 4	70
Глава 5. Исследование процесса стекловарения механоактивированной натрийкальцийсиликатной шихты и стекол на ее основе	71
5.1 Влияние механохимической активации шихты на варку натрийкальцийсиликатных стекол	71
5.2 Влияние механохимической активации шихты на свойства натрийкальцийсиликатных стекол	82
5.2.1 Светопропускание стекол	82
5.2.2 Однородность стекол	84
5.2.3 Прочность стекол	87
Выводы по главе 5	90
Глава 6. Механохимическая активация бесщелочной стронцийалюмосиликатной шихты	92
6.1 Особенности стекловарения тугоплавкой механоактивированной шихты	92
6.2 Кристаллизация стронцийалюмосиликатного стекла, полученного на основе механоактивированной шихты	103
Выводы по главе 6	110
Глава 7. Анализ результатов	112
Глава 8. Технологические рекомендации по механохимической активации стекольной шихты и варке стекла на ее основе	118
Общие выводы	122
Список литературы	124

Введение

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 механическая активация стекольной шихты посредством тонкого совместного измельчения сырьевых материалов.

Известно, что механоактивация 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 активированных 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 механоактивации 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 механоактивации 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 стронций-алюмосиликатных 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 механоактивации 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 натрий-кальцийсиликатной 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 обуславливает 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 механической 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 механической 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.

Глава 1. Аналитический обзор литературы

1.1 Однородность как важный показатель качества стекла

Постоянно нарастающий темпы мировой научно-технический прогресс требует непрерывного совершенствования существующих технологий и создания материалов, обладающих улучшенными свойствами. Стекольная отрасль в этом плане не является исключением. При помощи технологии стекловарения получают огромное количество различных изделий и материалов: от массовых – таких как листовое стекло или стеклянная тара, до специальных технических стекол, применяемых в точном приборостроении или военной технике. Во всех перечисленных случаях ключевой операцией является процесс стекловарения, представляющий собой высокотемпературную обработку, в результате которой исходные сырьевые материалы образуют однородный расплав. При этом качество получаемой стекломассы служит первой ступенью на пути изготовления конкурентоспособной продукции.

В самом общем представлении качественная стекломасса характеризуется отсутствием инородных включений (пузырьков газа или кристаллов) и химических неоднородностей. При производстве большинства видов стекол присутствие в готовой продукции крупных пузырей или кристаллов является неприемлемым, в то время как химические неоднородности определенного масштаба зачастую допускаются.

Присутствие химических неоднородностей оказывает негативное влияние как на технологические, так и на эксплуатационные свойства стекла. Разные по составу участки стекла имеют различные теплофизические свойства. В процессе охлаждения стекломассы уменьшение молярного объема отдельно взятых микроучастков стекла идет с разной скоростью, что вызывает возникновение напряжений между ними. Если напряжения превышают предел прочности, то при формовании или термической обработке изделия может наступить его разрушение или образование в нем локальных трещин (посечек). Поэтому увеличение неоднородности стекла приводит к значительному росту потерь от брака при производстве стекловолокна, листового стекла и стеклоизделий [1, 2]. Примером особой важности получения гомогенной стекломассы является производство облегченной стеклянной тары [3]. Снижение веса изделия уменьшает его себестоимость, обеспечивая тем самым конкурентное преимущество. Даже если в процессе формования и последующей термообработки разрушения стекла не произошло, возникшие напряжения сохраняются в изделии, что значительно снижает его прочность. Кроме того, во время термической обработки химические неоднородности могут приводить к такому браку в стеклоизделиях как локальное расстекловывание.

Особое значение прочность приобретает при использовании стекла в качестве конструкционного материала при изготовлении прозрачной брони и авиационного остекления.

Получение ситаллов сопряжено с контролируемой перестройкой структуры исходного стекла и образованием в нем значительной доли кристаллической фазы. Чем меньше размер выпадающих кристаллов, чем более равномерно распределена гетерофаза в стекольной матрице, тем выше качество получаемого стекло-кристаллического материала [4]. Очевидно, что однородность исходного стекла оказывает решающее влияние на структуру и свойства ситалла.

Причины возникновения химической неоднородности в стекломассе можно разбить на две большие группы. Первая – это нарушение технологического режима, например, неисправность или сбой в работе оборудования, ошибки в рецепте шихты и т.д. В совокупности это выступает в роли форс-мажорных обстоятельств и во многом зависит от культуры производства. Вторая – особенности физико-химических процессов, имеющих место при стекловарении, и влияние на них применяемого оборудования, условий варки и т.д. Вторая группа причин является предметом работы технологов, а возникающие проблемы решаются посредством оптимизации и совершенствования технологии стекловарения.

Шелюбский [5] предложил характеризовать неоднородность стекла с помощью «показателя неоднородности σ^2 » равного дисперсии показателя преломления для областей стекла определенного размера:

$$\sigma^2 = \int_{-\infty}^{\infty} (n - \bar{n})^2 f(n) dn \quad (1)$$

где n – показатель преломления стекла, \bar{n} – средний показатель преломления стекла, $f(n)$ – функция распределения плотности случайной величины показателя преломления по области сравнения в стекле.

Показатель неоднородности идеально однородного стекла равен нулю. Для лучших оптических стекол $\sigma^2 = 1 \cdot 10^{-12}$, для технических стекол $\sigma^2 = 1 \cdot 10^{-3}$, для листового стекла $\sigma^2 = 1 \cdot 10^{-2}$. Такая большая разница обусловлена, прежде всего, обеспечением во время варки оптических стекол максимальной гомогенизации расплава [6]. Что достигается за счет увеличения времени варки; применения специальных приемов: бурления, перемешивания, введения осветлителей и прочее; введения дополнительных операций: предварительной термообработки шихты, фриттования и т.д. Безусловно, все это увеличивает энерго- и ресурсозатраты на варку стекла. Но и демонстрирует возможность получения стекла с высокой степенью однородности.

Увеличение степени гомогенизации стекломассы при варке стекла может быть достигнуто, если стекловарение будет организовано таким образом, чтобы каждая его стадия протекала в наиболее благоприятных условиях. Для этого необходимо определить физико-химические особенности всех этапов стекловарения, и на основании полученных данных предложить способ оптимизации.

1.2 Развитие современных представлений о процессах стекловарения

1.2.1 Сырье для стекловарения

Особенности процесса стекловарения определяются свойствами участвующих нем исходных веществ и характером взаимодействия между ними. В качестве основы любого стекла выступают соединение или группа соединений способные к формированию пространственной структурной сетки, т.е. стеклообразователи. Роль стеклообразователя в большинстве промышленных стекол выполняет кремнезем (SiO_2) или его сочетание с оксидами алюминия и/или бора. Количество стеклообразователя в составе стекол может варьироваться в широких пределах, но, как правило, составляет 50-75 масс. % [7-11]. Для введения в состав стекла вышеперечисленных оксидов в качестве сырьевых материалов в промышленных условиях применяют [7-9, 11, 12]:

- для введения SiO_2 – в основном природные кристаллические (кварцевый песок, песчаник, кварцит) или аморфные (жильный кварц, трепел, диатомит, опока) породы;
- для введения Al_2O_3 – отходы горнообогатительных фабрик (полевошпатовый и нефелиновый концентраты), технический глинозем;
- для введения B_2O_3 – обычно искусственные (борная кислота, бура) вещества, получаемые из природных минералов (колеманит, борокальцит, ашарит, датолит).

Ввиду преимущественно ковалентного характера и высокой энергии связи Si-O (464 кДж/моль) и Al-O (268 кДж/моль), характерной особенностью сырьевых материалов, посредством которых вводятся оксиды кремния и алюминия, является высокая тугоплавкость (температура плавления кварца 1728°C , корунда 2044°C) и низкая химическая активность [13, 14]. Это определяет необходимость создания высокой температуры в процессе стекловарения.

Для снижения температуры синтеза и придания необходимых эксплуатационных свойств в состав стекла помимо стеклообразователей вводят оксиды модификаторы [1, 7-9, 15, 16]. Традиционно применяемыми оксидами модификаторами являются: оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, оксид цинка, диоксиды свинца, титана, циркония и т.д. Среди оксидов-модификаторов необходимо выделить группу плавней. Прежде всего к ним относятся химически активные оксиды щелочных металлов и оксид свинца. Они

вступают в реакции с тугоплавкими компонентами в твердой фазе, а также образуют легкоплавкие эвтектики, за счет чего достигается перевод высокотемпературного физического плавления тугоплавких компонентов в более низкотемпературный физико-химический процесс их растворения в эвтектическом расплаве. В качестве сырьевых материалов для введения оксидов щелочных и щелочноземельных металлов, как правило, применяют карбонаты, сульфаты, нитраты соответствующих металлов природного или искусственного происхождения. Прочие модификаторы часто вводятся в виде оксидов природного или искусственного происхождения, а также входят в состав комплексного сырья – концентратов полиминеральных пород или отходов горнообогатительных комбинатов.

1.2.2 Физико-химические процессы на этапе силикатообразования

Процесс стекловарения изучен достаточно полно и подробно описан в ряде монографий [1, 7-10, 17-19]. Термином «силикатообразование» принято обозначать совокупность процессов взаимодействия между компонентами шихты, в результате которых происходит образование силикатов. Химическое взаимодействие в силикатных системах носит сложный характер, на него оказывают существенное влияние ряд физических процессов (табл. 1).

Таблица 1. Взаимосвязь процессов, происходящих при нагревании стекольной шихты [1, 7-11, 17-20]

Процесс	Особенности взаимодействия
Дегидратация	Возможны локальные химические реакции с участием активных центров, оставшихся на месте удаленной воды
Самодиффузия	Начало спекания и химического взаимодействия между компонентами шихты
Полиморфные превращения	В перестраиваемой кристаллической решетке запасается дополнительная энергия и увеличивается подвижность ее элементов, что интенсифицирует химическое взаимодействие
Плавление несиликатных эвтектик (в основном солей щелочных и щелочноземельных металлов)	Образуется маловязкий расплав, многократно возрастает поверхность контакта фаз и подвижность расплавленных компонентов, что влечет за собой интенсификацию химического взаимодействия.
Термическая диссоциация солей	Высвобождение оксидов металлов в активной форме, их взаимодействие с инертными компонентами шихты (прежде всего SiO_2 и Al_2O_3)
Плавление силикатных эвтектик	Образование вязкого силикатного расплава

Общей особенностью взаимодействия в стекольных шихтах является гетерогенность всех вышеперечисленных процессов. Из теории гетерогенных процессов известно [21], что химическое взаимодействие локализуется на границе контакта фаз, а восполнение потраченного в ходе реакции количества вещества и отведение продуктов из реакционной зоны происходит посредством молекулярной диффузии. При этом общая скорость гетерогенного превращения есть функция скорости двух процессов: химической реакции и диффузии.

В начальный период взаимодействия, до образования слоя продуктов реакции, скорость силикатообразования лимитируется скоростью химической реакции между компонентами шихты. По мере образования силикатов, поверхности компонентов шихты отделяются друг от друга. Теперь для продолжения взаимодействия реагирующим частицам приходится преодолевать разделяющий их слой силикатов. Чем больше толщина слоя продуктов взаимодействия, тем большее расстояние преодолевают диффундирующие частицы, и тем больше замедляется химическое взаимодействие. Отсюда следует, что мерами интенсификации силикатообразования являются:

- Применение сырьевых материалов повышенной химической активности;
- Снижение размера зерен шихты, обеспечивающее уменьшение слоя продуктов реакции и увеличение площади контакта фаз.

1.2.3 Физико-химические процессы на этапе стеклообразования

Стеклообразование представляет собой процесс растворения непрореагировавших компонентов шихты, прежде всего избыточного диоксида кремния, в свежесформованном силикатном расплаве. Процессы растворения в силикатных расплавах осуществляются по механизму молекулярной диффузии и удовлетворительно описываются моделью «сжимающейся сферы» [22-30]. Рассмотрим особенности растворения на примере кварца. На первом этапе, поверхностные элементы кристаллической решетки кварца взаимодействуют с расплавом, происходит смачивание. Второй этап заключается в химическом взаимодействии SiO_2 с компонентами расплава, в результате которого кремний-кислородные группировки преодолевают границу раздела фаз «кварц – расплав», обогащая приповерхностный слой расплава кремнеземом, а поверхностные элементы кристаллической решетки повторно смачиваются. На третьем этапе, под влиянием образовавшегося градиента концентрации, наиболее подвижные элементы расплава – ионы-модификаторы диффундируют из объема расплава к поверхности кварца, где снова осуществляется химическое взаимодействие.

Растворение кварца является нестационарным процессом – по мере уменьшения размера растворяющегося зерна наблюдается замедление растворения [27-29]. Переход

кварца из твердого фазы в расплав вызывает увеличение концентрации SiO_2 в слое расплава, прилегающем к границе зерна, тем самым увеличивает его вязкость, что вызывает замедление процессов переноса [31]. В результате, вокруг каждого растворяющегося зерна кварца образуется область постепенного уменьшения концентрации SiO_2 от зерна к расплаву, сохраняющаяся даже после полного исчезновения кристаллического компонента [26]. При этом разница в химическом составе, за счет соответствующей разницы в поверхностном натяжении, приводит к образованию границы раздела фаз между зоной растворения и расплавом. Таким образом, в конце этапа стеклообразования стекломасса приобретает ячеистую структуру и нуждается в усреднении. Ячеистая структура расплава обнаруживается при наблюдении в поляризованном свете, а также при травлении поверхности свежееобразованного стекла смесью плавиковой и серной кислот [7, 9].

Расплав силикатов имеет высокую вязкость (не менее $10 - 10^2$ Па·с при высшей температуре варки), поэтому все диффузионные процессы, в том числе растворение, происходит в нем довольно медленно [13, 32, 30]. При прочих равных условиях (составе стекла и температурно-временных параметрах варки), скорость стеклообразования будет зависеть, с одной стороны, от общего количества кристаллических включений, т.е. доли инертных компонентов, не успевших образовать химические соединения на этапе силикатообразования, с другой – от размеров кристаллических включений. Установлена следующая зависимость времени стеклообразования τ , мин от размера зерен кварца r , см [17]:

$$\tau = K_1 r^3 \quad (2)$$

где, K_1 – коэффициент, зависящий от температуры опыта и состава стекла.

1.2.4 Гомогенизация стекольного расплава

На этапе гомогенизации происходит разрушение ячеистой структуры стекломассы и ее усреднение по составу до степени, определяемой стандартами качества конкретного класса стекла. Размер областей неоднородности свежееобразованной стекломассы сопоставим с диаметром растворяющегося зерна [18, 25].

Скорость гомогенизации в каждом микрообъеме стекломассы определяется скоростью молекулярной взаимодиффузии компонентов расплава [18, 30]. Интенсивность диффузионных процессов зависит от природы перемещающихся частиц – размера, заряда и силы сцепления друг с другом [33]. Силикатные расплавы представляют собой диссоциированную жидкость, состоящую из анионных комплексов стеклообразующих элементов и катионов металлов-модификаторов [13, 34]. Очевидно, что наибольшей подвижностью обладают катионы-модификаторы, поэтому диффузионные процессы прежде

всего определяются скоростью их миграции. Анионные комплексы могут быть представлены обрывками слоистых, ленточных, цепочечных структур, или существовать в виде небольших дискретных анионов – $[\text{SiO}_4]^{4-}$, $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$, $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$, $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]^{6-}$ и т.д. Степень полимеризации комплексов зависит от качественного состава и количественного соотношения стеклообразующих и модифицирующих оксидов. Увеличение доли оксидов модификаторов в расплаве, а также снижение прочности связи катиона-модификатора с кислородом (т.е. уменьшение заряда катиона и увеличение его радиуса и координационного числа) способствует деструкции анионных группировок и, соответственно, интенсификации диффузионных процессов.

Скорость молекулярной диффузии зависит от вязкостно-температурных параметров расплава. Известно следующее выражение для расчета коэффициента диффузии:

$$D = D_0 e^{\frac{D_s}{RT}} \quad (3)$$

где, D_0 – энтропийный фактор, зависящий от частоты "тепловых ударов" молекул среды, R – газовая постоянная, T – температура.

Коэффициент диффузии связан с вязкостью расплава η соотношением:

$$D\eta = \text{const} \quad (4)$$

Из этого следует, что чем больше температура расплава (ниже его вязкость), тем выше подвижность его структурных элементов. Следовательно, наибольшая интенсивность гомогенизации при молекулярной диффузии будет наблюдаться в высокощелочных расплавах при повышенных температурах.

Другим немаловажным фактором, определяющим скорость усреднения, является наличие движения стекломассы. Перемещение расплава может возникать при наличии градиента температур (конвекционные потоки) или организовываться принудительно - перемешиванием, барботажем, наличием выработочного потока. Высокая вязкость силикатного расплава препятствует образованию турбулентного режима при его движении [35]. При ламинарном движении стекломассы, в направлении вектора скорости, наблюдается многократная деформация каждого элементарного объема расплава, что значительно интенсифицирует диффузионные процессы. Однако, в направлениях нормальных линиям тока, конвективный массообмен отсутствует, и первоначальный градиент концентрации для каждого слоя сохраняется. Подтверждением тому служит слоистая структура флотат-стекла и тарных изделий [2]. Микрослои расплава формируются в направлении выработочного потока, и при недостаточном времени гомогенизации обнаруживаются в изделиях.

Для интенсификации процесса гомогенизации, движение потоков стекломассы должно организовываться таким образом, чтобы «ломать» слоистую структуру расплава за счет

изменения направления токовых линий на ортогональные первоначальным. Данный принцип реализуется при использовании мешалок особой конструкции и оптимизации циклограммы перемешивания.

1.2.5 Осветление стекольного расплава

В стекле газы могут находиться в связанном (растворенном) и свободном (в виде отдельной фазы – пузырей) состоянии [7, 8, 18]. Растворение газа может быть физическим или химическим. Физическое растворение представляет собой заполнение молекулами газа пустот в структурной сетке стекла. Количество физически растворенных газов при нормальном давлении мало, и составляет $10^{-3} - 10^{-4}$ количеств газов растворенных химически [36, 37].

При химическом растворении молекулы газа образуют с компонентами стекла химическую связь. Тип взаимодействия определяется природой газа (табл. 2).

Таблица 2. Особенности взаимодействия газов со стекломассой [36-38]

Газ	Тип взаимодействия	Компонент расплава	Образуемые соединения
CO ₂	Кислотно-основное	Ионы модификаторы	карбонаты
SO ₃	Кислотно-основное	Ионы модификаторы	сульфаты
H ₂ O	Кислотно-основное	Кремний-кислородный каркас	-[ОН ⁻]
O ₂	Окислительно-восстановительное	Элементы переменной валентности	оксиды
N ₂	Окислительно-восстановительное	Кремний-кислородный каркас	нитриды

Стоит отметить что, кислород является одним из основных структурных элементов стекла, поэтому понятие «растворимость» применительно к растворению кислорода в оксидных расплавах, в известной мере, теряет смысл. В этом случае расплав целесообразно характеризовать недостатком или избытком кислорода [15, 18].

Химическое взаимодействие молекул газа со стекломассой носит обратимый характер, и регулируется законами термодинамики [36, 39]. Можно выделить следующие основные факторы, приводящие к смещению равновесия в расплаве:

- Соотношение кислотных и основных компонентов (состав стекла) – повышение основности приводит к возрастанию растворимости кислых газов CO₂, SO₃ [40, 41];
- Присутствие в составе стекла элементов переменной валентности – влияет на количество растворенного кислорода [42, 43];

- Присутствие восстановителей – приводит к восстановлению SO_3 вплоть до S^{2-} [43], а также необходимо для образования нитридов;
- Температура – увеличение температуры снижает растворимость газов [36];
- Парциальное давление газа над расплавом – чем больше парциальное давление газа над расплавом, тем большее его количество может быть растворено [44].

В процессе стекловарения выделение газов начинается на этапе твердофазового взаимодействия между компонентами шихты. При появлении расплава, газы вынуждены растворяться в нем. Накопление продуктов реакций в ходе силикатообразования, в соответствии с законами химической кинетики [13, 27], приводит к снижению скорости взаимодействия между компонентами шихты. С другой стороны, образование пузырей требует преодоления когезионных сил вязкого силикатного расплава, что выдвигает в качестве необходимого условия создание значительного давления внутри новой газовой фазы. Поэтому все реакции силикатообразования, протекающие с выделением газа, особенно на завершающей их стадии, будут испытывать торможение. В результате некоторое количество газосодержащих компонентов шихты способно пребывать в стекломассе в неизменном виде. Что создает «резерв» газа, способного выделиться сверх обусловленного термодинамически количества при изменении внешних условий, например, при повышении температуры [36].

Свежеобразованные пузырьки практически на 100 % состоят из породившего их газообразного компонента, например, CO_2 из разлагающихся карбонатов. С момента своего образования пузырек газа начинает взаимодействовать с газами, растворенными в стекломассе. Посредством молекулярной диффузии происходит выравнивание химического потенциала газов пузырька и расплава, газовый состав пузырька стремится к равновесию, и в конечном итоге стабилизируется [45, 46]. В случае с пузырьком CO_2 , доля углекислого газа снижается, часть углекислого газа заменяется кислородом, азотом и парами воды.

Наличие границы раздела фаз многократно облегчает процесс образования новых пузырей. На этапе стеклообразования расплав содержит большое количество непровара, частицы которого выступают в роли центров зарождения пузырей. Снижение количества нерастворенных включений приводит к уменьшению числа новых пузырей, а при исчезновении остатков твердой фазы образование новых пузырей в объеме стела практически прекращается [45, 47, 48]. В качестве центра образования пузырей также может выступать поверхность варочного пространства, что особенно актуально при небольших объемах расплава, например, при варке стекла в тигле. В стекловаренных печах соотношение площади поверхности стен и дна бассейна к объему стекломассы велико, поэтому данный процесс не играет существенной роли.

Осветление – это процесс удаления из стекломассы газовых пузырей. Осветление начинается с момента образования силикатного расплава, а его завершение возможно только при условии прекращения образования новых пузырей.

При определенном значении силы выталкивания, пузырь способен к всплытию к поверхности расплава, ее прорыву и выделению содержащегося в нем газа в атмосферу печи. Скорость всплытия газового пузыря в неподвижном слое стекломассы подчиняется закону Стокса и может быть представлена в следующем виде [18]:

$$v = \frac{2}{9} \cdot \frac{gR^2(\rho_c - \rho_g)}{\eta} \quad (5)$$

где, v – скорость подъема пузыря, R – радиус пузыря, η – вязкость стекломассы, ρ_c – плотность стекломассы, ρ_g – плотность газов в пузыре, g – ускорение свободного падения.

При прочих равных условиях, температура оказывает решающее действие на процесс осветления сформированного расплава. Изменение температуры влечет за собой изменение вязкости стекломассы, а также радиуса стабилизированных газовых пузырьков. Причем, последний находится под комплексным влиянием когезионных сил расплава (т.е. вязкости), растворимости газа, и скорости диффузии молекул газа [49, 50]. Такая многофакторная зависимость приводит к сложному поведению пузырьков в процессе осветления. Изменение температуры вызывает изменение растворимости газа в стекломассе, в результате чего посредством молекулярной диффузии происходит изменение газового состава пузырька, также может наблюдаться его рост или растворение [47, 51, 52]. Особенно сильно газовый состав пузырька изменяется при резком увеличении или снижении растворимости газа. На данном явлении основано действие осветлителей. Например, в случае присутствия в расплаве As_2O_5 увеличение температуры смещает равновесие $As_2O_5 \leftrightarrow As_2O_3 + O_2$ вправо, а высвобождающийся кислород диффундирует в пузыри, ускоряя их всплытие. Однако, чем больше размер пузырька, тем выше скорость его подъема, и тем меньшее влияние оказывает диффузионное взаимодействие со стекломассой на его газовый состав.

При концентрации газа в расплаве ниже равновесного значения, наблюдается переход газа из пузырей в расплав. Такое явление имеет место при понижении температуры стекломассы и может приводить к полному растворению мелких пузырей.

При всплытии крупные пузыри создают позади себя сложное движение стекломассы, благодаря которому, мелкие пузыри увлекаются вслед за ними [36]. В условиях стекловаренных печей имеют место мощные конвекционные потоки, способные значительно усложнить траекторию и увеличивать время всплытия газовых пузырей [53, 54].

1.2.6 Студка стекломассы

Температура выработки стекломассы определяется вязкостными условиями формования стекла. Для традиционных видов стекол температура выработки, как правило, на 200 – 400 °С ниже температуры варки [14]. Поэтому заключительным этапом процесса стекловарения, на котором осуществляется подготовка осветленной и гомогенизированной стекломассы к выработке, получил название «студка» [7, 8].

Охлаждение стекломассы должно осуществляться постепенно, в условиях постоянства состава и давления газовой среды над расплавом. Наихудшими последствиями обладают колебания температуры. Перегрев приводит к смещению термодинамического равновесия газ-расплав, что способствует выделению вторичных мелких пузырей «мошки». Чрезмерное охлаждение стекломассы влечет за собой опасность кристаллизации. Поэтому в процессе студки необходим четкий контроль и поддержание на заданном уровне всех технологических параметров.

1.2.7 Особенности получения стекол с высокой однородностью

В ходе стекловарения можно выделить два магистральных процесса: образование силикатного расплава и удаление шихтных газов. Их особенности представлены в таблице 3.

Таблица 3. Особенности стекловарения

Образование расплава		Удаление газов	
Этап	Лимитирующие факторы	Этап	Лимитирующие факторы
1	2	3	4
Силикатообразование	Активность компонентов Площадь контакта фаз (размер зерен сырьевых компонентов r_0) Гомогенность сырьевой смеси	Свободное выделение газообразных продуктов в ходе реакций силикатообразования (до плавления силикатов)	Активность компонентов Площадь контакта фаз (размер зерен сырьевых компонентов r_0) Гомогенность сырьевой смеси

1	2	3	4
Стеклообразование	Скорость молекулярной диффузии Количество непрореагировавших компонентов шихты Остаточный размер частиц r $r = f(r_0)$	Образование и рост пузырей (осветление)	Наличие твердых частиц в расплаве, облегчающих процесс образования пузырей на границе раздела фаз Скорость молекулярной диффузии
Гомогенизация	Скорость молекулярной диффузии Размер областей неоднородности r' $r' = f'(r_0)$	Рост пузырей (осветление)	Скорость молекулярной диффузии

Несмотря на то, что данные процессы накладываются друг на друга, природа их различна. Сутью образования силикатного расплава является достижение гомогенного распределения его элементов, в то время как удаление газов из стекломассы представляет собой фазовое разделение.

Интенсификация процесса осветления достигается, как посредством оптимизации температурно-временных параметров варки, так и за счет применения специальных приемов: введения осветлителей; бурления стекломассы; создания разряжения над расплавом.

Основным лимитирующим фактором при формировании однородного силикатного расплава является низкая скорость молекулярной диффузии. Следствием которой, является «наследование» распределения концентрации образующих стекло веществ от предыдущего этапа к последующему. Рассмотрим это более подробно. Полнота взаимодействия между компонентами шихты до расплавления силикатов определяет состав первичного расплава, остаточный размер частиц, подлежащих растворению, отношение количества непрореагировавших частиц шихты к объему первичной стеклофазы. На следующем этапе, после завершения стеклообразования, на месте растворившихся кристаллических частиц формируется «ячеистая» структура расплава.

Размер и количество «ячеек» находятся в прямой зависимости от размера и числа растворенных зерен.

Усреднение возникающих концентрационных градиентов возможно посредством интенсификации диффузионных процессов за счет увеличения температуры расплава. Однако по достижению 1550 – 1600 °С увеличивается летучесть компонентов расплава, многократно убыстряется коррозия огнеупоров. Это приводит к сокращению жизни печи и загрязнению стекломассы продуктами коррозии [7, 8]. Кроме того, достижение таких высоких температур сопряжено с резким увеличением расхода энергоресурсов.

Альтернативным методом достижения высокой химической однородности стекломассы является минимизация вклада в стекловарение диффузионных процессов растворения и усреднения. Следуя принципу «наследования» легко прийти к выводу, что для этого необходимо максимальное сокращение размера растворяющихся частиц и областей неоднородности, что возможно за счет обеспечения максимальной степени превращения компонентов шихты в силикаты.

Как показано выше, активное силикатообразование возможно лишь в местах контакта зерен сырьевых материалов. На начальном этапе скорость взаимодействия ограничивается исключительно скоростью химических реакций, т.е. определяется химической активностью компонентов шихты. Формирование слоя продуктов приводит к разделению взаимодействующих поверхностей и возрастанию роли диффузии. Очевидно, что для интенсификации силикатообразования необходимо обеспечить высокую степень усреднения зерен шихты, максимально увеличить площадь контакта между ними и сократить их исходный размер.

Таким образом, **для получения высокооднородного стекольного расплава необходимо:**

- Применение сырьевых материалов в максимально активной форме, в особенности это касается наиболее инертных компонентов – SiO_2 и Al_2O_3 .
- Снижение размера зерен сырьевых компонентов, что приведет не только к увеличению площади контакта фаз, но и будет способствовать уменьшению слоя продуктов реакции.
- Обеспечение максимальной однородности стекольной шихты.

Другими словами однородность стекломассы закладывается на стадии подготовки шихты. Что выдвигает в качестве актуальной задачи подбор способа подготовки стекольной шихты.

1.3 Современные способы подготовки стекольной шихты

1.3.1 Традиционный способ подготовки стекольной шихты

Традиционно применяемая стекольная шихта представляет собой грубодисперсную механическую смесь сырьевых материалов, гранулометрическая характеристика которых представлена в таблице 4 [11, 19, 55].

Таблица 4. Гранулометрия основных компонентов традиционной стекольной шихты

Сырьевой материал	Размер, мм
Кварцевый песок	0,1 – 0,8
Глинозем технический	0,04 – 0,3
Полевой шпат Полевошпатовый концентрат Пегматит	0,3 – 0,7
Доломит Известняк Мел	0,4 – 1,2
Сода Поташ	0,4 – 1,2
Сульфат натрия	0,4 – 1,2
Уголь	0,4 – 0,9
Стекольный бой	5 – 30

На этапе смешения сырьевые материалы увлажняют 3 – 4 % воды. При этом между твердыми частицами шихты возникают водные мениски, вызывающие капиллярное притяжение зерен и их сближение. Это приводит к уменьшению расслаивания и пыления шихты [56]. Кроме того, часть щелочных компонентов шихты растворяется в жидкости и обволакивает зерна тугоплавких компонентов, увеличивая площадь контакта фаз при силикатообразовании [57, 58].

Щелочесодержащие сырьевые материалы (сода, поташ, сульфат) при температуре ниже 32 °С легко образуют многоводные кристаллогидраты. При выгрузке из смесителя шихта имеет температуру около 60 °С, однако, при транспортировке ее температура снижается. Это может привести к выпадению кристаллогидратов, снижению влажности шихты, повышению ее пыления и расслоения. Поэтому поддержание необходимой влажности традиционной шихты является важной технологической задачей, требующей создания специальных условий при ее транспортировке от участка смешения до стекловаренной печи [59].

Увлажнение лишь отчасти решает проблему расслоения стекольной шихты. Суть ее кроется в том, что в зерна сырьевых материалов при довольно крупных размерах неоднородны по плотности, поэтому даже незначительные сотрясения емкостей с шихтой

способствуют ее расслоению [60]. Даже при увлажнении шихты на 4 %, она остается сыпучей. В процессе ее загрузки в стекловаренную печь имеет место пыление и улетучивание особенно мелких и легких частиц компонентов сырьевой смеси (сода, поташа).

Другим недостатком традиционной стекольной шихты, в купе с грубодисперсностью, является низкая химическая активность сырьевых материалов (особенно стеклообразователей). В промышленности во время варки стекла во всем объеме печи поддерживают высокую температуру. При загрузке в стекловаренную печь смесь сырьевых материалов сразу же попадает под действие температур 1000 – 1300 °С. В условиях термоудара все физико-химические процессы в шихте протекают одновременно, накрадываясь друг на друга, что вызывает интенсивное связывание кремнезема. Однако химическое взаимодействие во взаимодействие успевают принять участие исключительно поверхностные слои кварцевых зерен [22, 61, 62]. Образующиеся силикаты мгновенно расплавляются, обволакивая непрореагировавшие сырьевые материалы вязким расплавом. Что приводит к прекращению активной фазы химического взаимодействия. В результате до 40% инертных компонентов (SiO_2 , Al_2O_3 и т.п.) остаются в свежесформованной стекломассе в виде кристаллических включений. Вследствие чего до 80 % времени стекловарения тратится на стеклообразование и гомогенизацию расплава [18].

Зерна кварца имеют меньшую плотность, чем стекломасса. Поэтому в процессе растворения в расплаве, частицы кварца способны к всплытию на поверхность, что создает дополнительную химическую неоднородность по глубине варочного пространства.

Таким образом, традиционная стекольная шихта ввиду своей грубодисперсности, низкой химической активности, склонности к пылению и расслоению не отвечает требованиям, сформулированным в пункте 1.2.7, т.е. не может обеспечить получение высокооднородного стекла.

1.3.2 Уплотненная шихта

Операция уплотнения позволяет избавиться от таких недостатков традиционной стекольной шихты как пыление и расслоение. Наиболее распространенными способами уплотнения стекольных шихт являются: прессование, экструзия и окатывание.

Прессование позволяет получать брикеты, таблетки или гранулы шихты с малым влагосодержанием и высокой прочностью. Чаще всего прессование осуществляют на валковом или гидравлическом прессе [63, 64]. Основным недостатком уплотнения шихты прессованием является высокие, по сравнению с другими методами, энергозатраты. В Советском Союзе на ПО «Сибэлектросвет» было опробовано и успешно внедрено

уплотнение традиционной стекольной шихты с помощью валкового пресса [64]. Данный прием позволил снизить пыление шихты, сократить потери на улетучивание соды и поташа, повысить и стабилизировать однородность стекломассы.

Окатывание шихты является наиболее простым и экономичным способом уплотнения. Механизм гранулообразования можно представить следующим образом. Внутри вращающейся вокруг своей оси тарели или барабана на слой исходного порошкообразного материала через форсунки подается жидкое связующее. Зерна шихты смачиваются связующими, под действием капиллярного давления жидкостных пленок, удерживаются вместе. При соударении формирующейся гранулы со стенками сосуда происходит упорядочивание расположения зерен шихты и достигается максимальная площадь контакта между ними. За счет этого гранулы уплотняются и приобретают необходимую прочность [55, 65]. В зависимости от состава, шихту в процессе гранулирования увлажняют на 15 – 30 %. Ввиду высокой влажности получаемые гранулы обладают низкой прочностью. Гранулирование шихты окатыванием прошло опытно-промышленную апробацию на предприятии МУП «Стеклострой». Полученные образцы узорчатого стекла по качеству соответствовали отраслевым стандартам. В Японии промышленное применение получило гранулирование стекольной шихты с добавлением каустической соды. По сведению фирмы «НиплонГлассКоммико» применение данной шихты позволило увеличить производительность стекловаренной печи на 40 % [66].

В сухом виде стекольная шихта не обладает пластическими свойствами, поэтому для обеспечения сцепления между зернами шихты при уплотнении вводят пластификатор [55, 65]. Самым распространенным пластификатором является вода. В процессе уплотнения вода распределяется по поверхности частиц и, посредством капиллярных сил, удерживает их вместе [67, 68]. В составе стекольных шихт часто присутствуют растворимые в воде и активные по отношению друг к другу компоненты. Поэтому при образовании раствора в уплотняемой шихте имеют место различные физико-химические процессы:

- 1) Перекристаллизация.

В условиях избыточного количества растворимого компонента, при достижении некоторой степени пересыщения жидкой фазы, начинают возникать центры (зародыши) кристаллизации. Начальная стадия кристаллизации сопровождается появлением большого количества частиц новой фазы коллоидного размера. Это приводит к образованию коагуляционной структуры, и как следствие увеличению пластичности шихты. В дальнейшем рост кристаллов локализуется на поверхности нерастворенных зерен шихты [69].

2) Химическое взаимодействие.

Помимо образования кристаллогидратов, в стекольной шихте при увлажнении возможно протекание ряда кислотно-основных реакций. Слабая борная кислота способна на взаимодействие с растворимыми щелочными компонентами шихты, а при приложении давления с карбонатами [70]. Более сильная фосфорная кислота уже при нормальных условиях реагирует с карбонатами, при нагревании выше 80 °С – с неактивными оксидами, кремнеземом и силикатами [71].

Для интенсификации физико-химических процессов активные по отношению к воде компоненты могут вводиться в виде заранее приготовленных растворов на этапе уплотнения шихты [72].

Кроме воды в качестве пластифицирующей среды применяют органические жидкости, например, поливиниловый спирт. Для улучшения технологических свойств уплотненной шихты, применяют различные модифицирующие добавки:

- Пластификаторы: бентонит, каолин, гончарная глина [55];
- Вяжущие компоненты: жидкое стекло [73, 74], высокомолекулярные органические соединения [75];
- Химически активные по отношению к шихте вещества: минеральные кислоты, сульфитные щелока, каустическую соду [76, 77].

Процесс уплотнения в большой мере определяется дисперсностью шихты. Известно, что с увеличением дисперсности возрастает количество коагуляционных контактов в увлажненных порошках. Это улучшает их пластичность, формуемость, а также повышает прочность сформованной шихты [78]. Однако, к настоящему моменту нет единой рекомендации относительно дисперсности уплотняемой шихты. Известны примеры уплотнения шихты как традиционной гранулометрии [64], так и более мелкодисперсных – с размером частиц до 100 – 40 мкм [79, 80].

По завершению процесса уплотнения стекольная шихта представляет собой гетерофазную систему, в которой зерна компонентов связаны между собой через прослойки жидкости. Недостатком такого состояния сформованной шихты является низкая прочность. Для увеличения прочности уплотненную шихту сушат. По мере удаления свободной воды происходит переход от коагуляционносвязанной структуры к коагуляционно-кристаллизационной, а при полном высыхании к кристаллизационной. В результате чего прочность сцепления существенно увеличивается [65, 78]. Кроме процесса сушки снижению количества свободной воды способствует образование кристаллогидратов.

Уплотнение шихты практически не оказывает влияния на химическую активность тугоплавких сырьевых материалов. Поэтому по механизму и кинетике варки

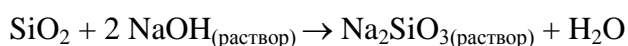
компактированная шихта несущественно отличается от традиционной шихты [81]. Кроме того, в процессе сушки под действием капиллярных сил и массопереноса при перекристаллизации, может сформироваться неравномерное распределение растворимых (в первую очередь щелочесодержащих) компонентов по профилю сформованной шихты [65]. Что отрицательно отразится на однородности стекломассы. Поэтому, несмотря на повышенные энергозатраты, способ уплотнения прессованием является более предпочтительным.

1.3.3 Синтетическая шихта

Синтетическая стекольная шихта – это продукт гидротермальной переработки кремнеземсодержащих горных пород, представляющий собой смесь силикатов и гидросиликатов основных компонентов стекла, полученных в заданной пропорции. К преимуществам синтетической шихты стоит отнести высокую однородность и химическую активность, а также четкий контроль ее состава и, что наиболее важно, количества красящих примесей. Кроме того, стадия образования силикатов в данном случае вынесена за пределы стекловаренной печи, а стадия растворения тугоплавких компонентов в расплаве вообще отсутствует [82, 83].

К настоящему моменту можно выделить два способа получения синтетической стекольной шихты: многостадийный синтез на основе растворимых щелочисиликатов и непосредственной гидротермальной синтез из смеси гидроксидов и кремнеземного сырья.

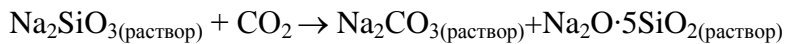
В первом случае используют готовый раствор силиката щелочного металла (например, жидкое натриевое стекло) [84], либо его предварительно получают с помощью автоклавной обработки кремнеземистого сырья с растворами едких щелочей [85]. В качестве кремнеземистого сырья для получения силикатов щелочных металлов может быть использован измельченный кварцевый песок, либо более химически активные аморфные высококремнеземистые горные породы: перлит, диатомит, трепел, опока и т.д. На последующих стадиях в состав щелочного силиката вводят недостающие элементы, повышают содержание SiO_2 и доводят стехиометрическое соотношение оксидов до заданного значения. Рассмотрим данный процесс на примере получения $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2$ [85]. На первой стадии получают раствор силиката натрия:



Далее часть силиката натрия подвергают автоклавной обработке с гашеной известью. В результате получают необходимое количество силиката кальция.



Осадок силиката кальция отфильтровывают, раствор гидроксида натрия возвращают в производственный цикл. Повышение силикатного модуля силиката натрия осуществляют в процессе карбонизации:



Полученный раствор охлаждают до 2 – 7 °С, в результате чего карбонат натрия выпадает в осадок и его отфильтровывают. На последней стадии осажденный ранее CaSiO_3 и раствор $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{SiO}_2$ подвергают еще одной обработке в автоклаве до образования раствора $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$, который далее сушат или гранулируют.

Получение синтетической шихты может быть осуществлено в 1 стадию автоклавной обработки [86]. Однако в этом случае все сырьевые материалы, кроме SiO_2 , необходимо вводить в виде гидроксидов, что требует их предварительного синтеза или закупки в готовом виде. Кроме того, при недостаточной активности сырьевой смеси существует риск неполного растворения тугоплавких компонентов шихты. В результате, мы приходим к необходимости их растворения в процессе варки стекла, что нивелирует экономический эффект применения гидротермального синтеза при подготовке шихты.

Получение синтетической шихты представляет собой сложный многостадийный энергоемкий процесс, требующий использования неспецифического для стекольной отрасли технологического оборудования. При применении едких щелочей существует необходимость в антикоррозионной защите агрегатов и транспортирующих устройств, также оно сопряжено с риском для обслуживающего персонала. Получаемая гидротермальная шихта содержит большое количество воды, это требует дополнительной энергии на сушку. В случае загрузки в печь влажной шихты получаемое стекло будет содержать повышенное количество групп Si-OH, что снизит степень связанности кремний-кислородного мотива и отрицательно отразится на эксплуатационных свойствах стекла. По этим причинам внедрения синтетической шихты для производства стекла в нашей стране не произошло. К настоящему моменту работы в этом направлении были завершены на стадии опытно-промышленных испытаний [82].

1.3.4 Измельченная шихта

В химической технологии гетерогенных процессов широко применяется операция измельчения сырья. Такой прием позволяет увеличить площадь контакта фаз и снизить толщину слоя продуктов реакции, что многократно повышает интенсивность химического взаимодействия.

В родственных отраслях промышленности – при производстве керамики и вяжущих материалов, измельчение сырья до размера менее 100 мкм получило широкое применение

[87], [88]. Благодаря этому повышается гомогенность сырьевой смеси. На стадии высокотемпературной обработки значительно увеличивается выход продуктов гетерогенного взаимодействия, и ускоряются процессы спекания [13, 89]. Это сокращает энергозатраты на термообработку и увеличивает качество получаемой продукции.

Попытки внедрения тонкого помола сырьевых материалов в стекольное производство ведутся уже давно. В ранних работах основное внимание уделялось исследованию влияния размера кварцевого песка, как основного тугоплавкого компонента, на процесс стекловарения. Зарубежные и отечественные авторы отмечали многократное снижение времени провара шихты с уменьшением размера зерен песка [90]. Однако общей методологической особенностью этих исследований было применение измельчения только в отношении кварцевого песка, прочие сырьевые компоненты вводились в неизмельченном виде. Такой подход неизбежно приводил к ухудшению качества смешения, а, следовательно, снижению гомогенности шихты с уменьшением размера зерен кварцевого песка. Кроме того в тонкомолотом песке действуют когезионные и электростатические силы, приводящие к его агломерации. В результате при варке агломераты ведут себя аналогично неизмельченным частицам подобного размера. Поэтому вывод о нецелесообразности снижения размера кварцевого песка менее 0,1 – 0,05 мм представляется достаточно спорным.

Другим отмеченным недостатком применения песка или шихты с размером зерен менее 0,1 мм явилось ухудшение осветления стекломассы [90, 91]. Авторы связывают подобное поведение с избыточной вязкостью расплава, получаемого при быстром растворении песка малого размера, либо с акклюдацией большого количества воздуха мелкодисперсной шихтой. Однако оптимальный для варки шихты традиционной гранулометрии температурно-временной режим может не быть таковым для тонкодисперсной шихты. Исследований на эту тему в литературе (в том числе современной) не имеется. Кроме того совершенно незатронутым является вопрос об интенсификации осветления стекла из тонкомолотой шихты с помощью осветлителей, бурления либо вакуумирования стекломассы.

Не все работы в области применения тонкодисперсной шихты говорят о ее негативном влиянии на стекловарение. В [92] представлены данные по применению вибромолотого песка с удельной поверхностью 2000 см²/г для составления шихты и последующей промышленной варки боросиликатного стекла в ванной печи периодического действия емкостью 2,5 т. Показано, что провар шихты ускорился в 1,5 раза по сравнению с традиционной шихтой, а осветление стекломассы протекало в те же сроки. Это дало возможность сократить весь цикл варки на 10 %. Кроме того применение виброизмельченного песка позволило полностью избавиться от непровара и повысить однородность получаемого стекла. При этом выход годной продукции увеличился на 40 %.

В настоящее время интерес к возможности применения тонкого измельчения стекольной шихты для интенсификации стекловарения сохраняется. Исследования проведенные на ОАО «Саратовский институт стекла» [93] показали, что использование шихты с тонкоизмельченным песком при варке стекла в периодической печи емкостью 500 кг, приводит к сокращению времени провара шихты на 20%, а времени осветления – более чем на 30%. Кроме того отмечено некоторое увеличение микрооднородности стекла, при сохранении плотности и макрооднородности на том же уровне.

Варка малощелочных алюмоборосиликатных стекол (типа пирекс) на основе тонкодисперсной шихты, полученной путем мокрого помола в планетарной мельнице, показала существенную интенсификацию стадии стеклообразования за счет сокращения времени растворения свободного кремнезема [94]. Кроме того бурное взаимодействие в шихте и раннее образование расплава говорит о перспективе снижения температуры варки данного стекла на 100 – 150 °С.

Тонкодисперсная шихта нашла применение при синтезе стеклогранулята для получения пеностеклокристаллического материала [95]. Совместное измельчение маршаллита и кальцинированной соды до удельной поверхности около 1 м²/г позволило снизить содержание остаточного кварца в готовом стеклогрануляте (температура синтеза менее 900 °С) в 1,5 – 2 раза по сравнению с исходной шихтой. Данный эффект достигается за счет равномерного распределения компонентов шихты при измельчении и развитой поверхности контакта фаз. Кроме того тонкий помол приводит к поверхностной аморфизации маршаллита, что увеличивает его химическую активность и ускоряет процессы взаимодействия в шихте.

В [96] показана возможность изготовления пеностекла из тонкоизмельченных бедных цеолитсодержащих пород. При этом отмечено значительное увеличение интенсивности вспенивания за счет повышения химической активности материала во время помола.

В [97] отмечено, что для успешного применения тонкомолотой шихты требуется оптимизация температурно-временных и гидродинамических условий варки. Для этого процесс стекловарения предлагается организовывать в печах новой конструкции, например, проводить тонкослойную варку стекла в наклонном канале печи [98].

В последних работах отмечается, что тонкий помол шихты оказывает многофакторное влияние на процессы, происходящие во время стекловарения:

- 1) Увеличивает начальную гомогенность сырьевой смеси и площадь контакта фаз при гетерогенном взаимодействии во время силикато- и стеклообразования.
- 2) Сокращает время растворения непрореагировавших компонентов шихты, прежде всего кремнезема.

- 3) Интенсивное механическое воздействие на вещество во время измельчения создает условия не только для образования новой поверхности, но и для увеличения его химической активности. Другими словами тонкий помол приводит к механической активации стекольной шихты или отдельных ее компонентов.

В совокупности это обеспечивает существенную интенсификацию образования стекольного расплава, причем, чем больше степень измельчения, тем более отчетливо проявляются данные эффекты.

В литературе сложилось противоречивое мнение о влиянии тонкозернистой шихты на другой немаловажный процесс – осветление стекломассы. Это может быть объяснено различиями в методологических подходах к процессу варки. Кроме того не проводилось попыток оптимизации температурно-временных параметров варки для обеспечения наилучшего протекания осветления, либо его интенсификации посредством осветлителей, бурления или вакуумирования расплава.

Таким образом, применение тонкого измельчения при подготовке стекольной шихты отвечает всем требованиям, сформулированным в пункте 1.2.7, и является перспективным методом интенсификации стекловарения с целью получения высокооднородного стекла. Для этого необходимо детальное изучение процессов, имеющих место при измельчении шихты, определение их влияния на все стадии стекловарения и оптимизации на основе полученных данных температурно-временных параметров варки.

1.4 Теория механохимической активации вещества и ее практическая реализация

1.4.1 Физико-химические основы механохимической активации

Явление механохимической активации заключается в изменении энергетического состояния, строения и физико-химических свойств вещества подвергнутого интенсивному механическому воздействию [99]. Наиболее часто в качестве метода активации выступает тонкое измельчение. Это обусловлено тем, что мельницы, благодаря простоте их эксплуатации, являются наиболее распространенными аппаратами для осуществления механической обработки.

В основе изменения энергетического состояния вещества при тонком измельчении лежат следующие явления:

1. Увеличение поверхностной энергии.
2. Увеличение внутренней энергии.

Частицы, располагающиеся на поверхности, имеют меньшее число связей, чем частицы находящиеся в объеме твердого тела. В связи с этим поверхностные частицы пребывают в поле действия нескомпенсированных сил и обладают избыточной энергией, приводящей к

увеличению их сорбционной и химической активности. В результате на поверхности твердого тела формируется поверхностный слой, в котором концентрируется избыточная энергия.

Любое твердое тело характеризуется некоторой величиной поверхностной энергии, которая измеряется работой необходимой для перемещения внутренней частицы твердого тела на его поверхность. Следовательно, увеличение площади поверхности влечет за собой приращение поверхностной энергии за счет увеличения числа активных частиц [100]:

$$\Delta G_{\text{пов}} = \sigma \cdot \Delta s \quad (6)$$

где $\Delta G_{\text{пов}}$ – изменение поверхностной энергии, σ – поверхностная энергия (приблизительно равная поверхностному натяжению), Δs – изменение площади поверхности.

Измельчение материала представляет собой многократно повторяющиеся элементарные акты разрушения его частиц под механическим воздействием. При соударении мелющих тел с частицами измельчаемого вещества, часть энергии удара запасается в измельчаемом веществе в виде дефектов его структуры. Для более четкого понимания внутренних изменений вещества рассмотрим особенности поведения кристаллических частиц под действием нагружения [101]. Когда к кристаллу прикладывают механическое напряжение, то прежде чем разрушиться, он проходит стадии упругой, а затем пластической деформации (рис. 1).

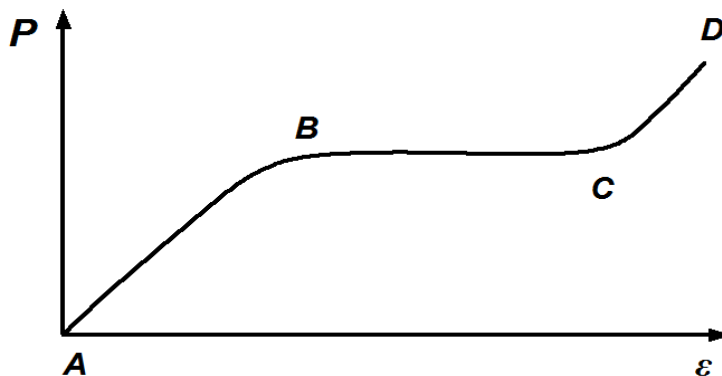


Рис. 1. Диаграмма растяжения твердого тела [101]

При малых напряжениях кристалл деформируется упруго. После снятия нагрузки начальная форма полностью восстанавливается. В области упругости связь между деформацией и напряжением подчиняется закону Гука:

$$P = E \cdot \varepsilon \quad (7)$$

где P – напряжение, ε – относительное удлинение, E – коэффициент пропорциональности Юнга (модуль упругости).

Пределное напряжение, до которого действует закон Гука, называется пределом упругости (P_y). Область **BC** соответствует пластической деформации (область текучести). Напряжение, при котором кристалл разрушается (точка **D**), соответствует пределу прочности кристалла (P_{np}).

Дислокации, присутствующие в кристаллической решетке твердого тела, определяют его способность к пластическому деформированию. Дислокации могут перемещаться в кристалле под действием малых напряжений и генерировать другие дислокации в процессе деформации. Перемещения дислокаций являются элементарными актами пластической деформации кристалла.

В процессе образования и роста кристаллических твердых тел возникает небольшое количество дислокаций, поэтому они не способны обеспечить макропластичность кристалла, даже будучи подвижными. Однако при механическом воздействии наблюдается возникновение и размножение новых подвижных дислокаций. Существующие в твердом теле дефекты создают препятствия для движения дислокаций. Пока сила внешней нагрузки не превосходит действия всех внутренних препятствий, дислокации остаются в покое (участок **AB** кривой растяжения). Когда силы сравниваются, происходит освобождение дислокаций (предел текучести), и даже при незначительном повышении нагрузки они начинают двигаться по кристаллу (площадка текучести **BC**). В разных точках кристалла дислокации встречают различные барьеры и останавливаются на них. Накапливаясь друг за другом, дислокации искривляют кристалл настолько, что дальнейшее распространение сдвига приостанавливается, кристалл упрочняется. Дальнейшее повышение внешней нагрузки отрывает часть дислокаций и еще больше искажает кристалл. Так постепенно происходит подъем по кривой упрочнения **CD**. Но накопление дислокаций у препятствий имеет свой предел. Когда нагрузка достигает предела прочности, первые дислокации, остановившиеся у границы зерна, подвергаются действию настолько мощного поля, что несколько дислокаций сливаются в одну, заряды их складываются, и образуется микротрещина [101]. Достаточно нагрузке немного превзойти предел прочности, как такая трещина раскалывает кристалл.

Измельчение вещества всегда идет до определенного предела. Минимально возможный размер частиц зависит [101]: от свойств вещества (хрупкие вещества измельчаются гораздо лучше, чем пластичные); от типа и характеристик аппарата-измельчителя (от энергии, которую мелющая среда может передать измельчаемому материалу, т.е. силы механического воздействия). Согласно теории Гриффитса в макротелах всегда присутствуют дефекты структуры, которые при механическом воздействии выступают в качестве концентраторов напряжений (барьер на пути движения дислокаций) и образуют зародышевые трещины [102].

Ввиду этого разрушение реального дефектного тела наступает при значении приложенной нагрузки в разы меньшей, чем теоретический предел прочности. По мере уменьшения размеров тела число таких дефектов уменьшается, а прочность мелких частиц приближается к теоретическому значению. Наблюдается так называемое масштабное упрочнение [102]. Однако в этом случае при продолжении воздействия прилагаемая энергия в большей мере начинает тратиться на образование дислокаций и точечных дефектов. Т.е. имеет место продолжение искажения структуры измельчаемого материала, за счет чего и происходит дальнейшее увеличение его внутренней энергии.

Стоит отметить, что в реальных твердых телах, даже если прилагаемая нагрузка вызывает только упругую деформацию, образование структурных дефектов все равно происходит. Поэтому накопление внутренней энергии в измельчаемом материале происходит на всех этапах механического воздействия [103].

Накопление структурных дефектов выражается в росте внутренней энергии вещества и приводит к искажению поля сил взаимодействия между образующими вещество частицами, и соответственно к снижению сил сцепления между ними. Это находит свое отражение в увеличении растворимости вещества и снижении температуры фазовых переходов (плавления, полиморфных модификаций) [103]. Например, при тонком измельчении возрастает степень растворения кварца в растворе плавиковой кислоты.

При тонком измельчении веществ изменяется их поверхностная энергия, и, соответственно, сорбционная способность порошков [103]. Связь сорбционной способности порошка с площадью свободной поверхности является общеизвестным фактом, на котором основан способ определения свободной поверхности по сорбции аргона при температуре жидкого азота (метод БЭТ). Изменение сорбционной способности под влиянием измельчения, деформации и термического воздействия позволяют предполагать, что величина сорбции зависит не только от свободной поверхности, но и от состояния вещества в приповерхностном слое.

1.4.2 Явления, сопровождающие механохимическую активацию

Диспергирование – сложный физико-химический процесс, в ходе которого наблюдается целый комплекс физико-химических явлений, служащих причиной механохимических эффектов при механоактивации твердых тел.

Выделение тепла

При движении твердых тел, находящихся в контакте друг с другом, большая часть работы, совершается против сил трения и освобождается в виде тепла. В ходе механического взаимодействия двух твердых тел в непосредственном контакте находится не вся

поверхность, а только вершины неоднородностей, на которых и концентрируется энергия трения. Если тепло, выделяющееся при этом, не успевает отводиться из зоны контакта, подъем температуры может достигать весьма больших значений [104]. Для тугоплавких веществ в поверхностном слое может быть достигнуто мгновенное возрастание температуры до 800 – 1000 °С. В то же время основная масса вещества остается холодной. Площадь очагов разогрева составляет около 10^{-2} см², время существования температурных вспышек – около 10^{-4} с [101, 105].

Появление высоких давлений

При столкновении частиц или в месте контакта трущихся частиц развиваются достаточно высокие давления, вызывающие сдвиговые деформации внутри вещества. Подтверждением тому служат полиморфные превращения твердых веществ из модификаций, стабильных при низких давлениях, в модификации, стабильные при высоких давлениях. В качестве примера, можно привести превращение ватерита в кальцит или кальцита в арагонит при интенсивном измельчении [103, 104].

Кроме того в локальных зонах высокого давления, возникающих при механической активации вещества, наблюдается увеличение областей перекрывания между электронными орбиталями или относительная замена их на орбитали, относящиеся к другому типу симметрии. Это приводит к делокализации электронов, уширению полос (зон) разрешенных энергий и уменьшению запрещенной зоны [101].

Ускорение процессов переноса

Пластическая деформация твердых тел приводит к ускорению в них процессов массопереноса. Ускорение массопереноса может осуществляться по двум механизмам. Во-первых, при пластическом течении твердое вещество приобретает свойства «квазижидкости», благодаря которому увеличивается подвижность его элементов [101]. Это является необходимым условием для интенсификации диффузно контролируемых процессов и осуществления элементарных актов химического взаимодействия. Поэтому в режиме пластического течения скорость процессов определяется в основном скоростью развития деформации.

Во-вторых, в результате пластической деформации твердых тел, элементарными актами которой являются генерация и размножение дислокаций, происходит разупорядочение кристаллов, увеличивается свободный объем, возникают вакансии анионов или катионов, растет интенсивность беспорядочного теплового движения частиц [101]. Резкое увеличение числа вакантных мест и движение их в градиентах упругих напряжений приводит к возрастанию электронной и ионной проводимости, а также к ускорению процессов диффузии.

Электрические явления

Свежеобразованная поверхность, возникающая при расколе твердых тел, несет на себе электрический заряд. Этот заряд имеет микро- и макрорельеф, отражающий распределение присутствующих в твердых телах дефектов различного типа. Под влиянием пластической деформации имеет место электризация поверхностей диэлектриков [78]. Предположительно этот эффект обусловлен образованием разности потенциалов из-за движения заряженных дислокаций. Потенциал, возникающий на поверхности ионных кристаллов под действием удара или деформации, коррелирует с пластичностью кристалла: потенциал тем выше, чем пластичнее кристалл и наоборот.

При механической обработке смесей может происходить электризация за счет контактной разности потенциалов. Заряды, возникающие при контакте полупроводников и металлов, находятся в линейной зависимости от разности работ выхода электрона из контактирующих тел [101].

В присутствии растворов электролитов такие контактирующие вещества образуют электрические пары, которые работают как электрохимический элемент, вызывая ускорение или замедление процессов растворения по сравнению с растворением индивидуальных компонентов [101].

Экзоэмиссия и механоэмиссия электронов

В твердых телах в момент и после механической обработки наблюдаются явления экзо- и механоэмиссии электронов. Вероятно экзоэмиссия электронов связана с протеканием процессов сорбции и химических реакций на свежеобразованных поверхностях. После механической обработки экзоэмиссии медленно затухает. Экзоэлектроны имеют энергию 0,5 – 1 эВ [105].

Электроны механоэмиссии возникают при разрушении диэлектриков и обладают энергией в десятки килоэлектронвольт. Такие большие энергии механоэлектроны получают за счет разгона в поле «микроконденсатора», пластинами которого являются разъединяемые поверхности раскола. Механоэлектроны обнаруживают ряд эффектов, совершенно не свойственных экзоэлектронам. В частности, имеет место тормозное излучение рентгеновских квантов, а так же радиационное действие, проявляющееся в химических реакциях радиационной прививки. Однако энергетический выход подобных химических реакции мал. Поэтому вклад механоэлектронов оказывается существенным только в случае цепных процессов (например, при полимеризации) [101].

Триболюминесценция

При деформировании, разрушении и трении твердых тел часто возникает слабая люминесценция. Свечение может быть вызвано либо возбуждением молекул газа, адсорбированных на поверхности обрабатываемого вещества, либо возбуждением атомов или молекул, образующих вещество [105].

1.4.3 Изменение состояния вещества в процессе механохимической активации

Непрерывный подвод механической энергии при измельчении, ее аккумуляция в измельчаемом веществе, а также комплекс вышерассмотренных механоиндуцированных явлений может вызвать следующие изменения в строении и составе измельчаемого вещества.

1. Переход вещества в новую модификацию

Например, переход кальцита в арагонит при измельчении. В ходе данного фазового превращения, не зависимо от того какой из минералов взят в качестве исходного, устанавливается фазовое равновесие – 70 % арагонита на 30 % кальцита [101, 102, 106, 107].

2. Аморфизация кристаллического вещества

На рентгенограммах ряда кристаллических веществ, подвергнутых диспергированию, наблюдается снижение интенсивности рефлексов вплоть до полного их исчезновения, а на соответствующих термограммах – снижение площади термоэффектов фазовых переходов. Это является признаком аморфизации вещества [103, 108]. Например, при длительном измельчении кварца наблюдается его поверхностная аморфизация, что отражается на рентгенограммах в виде снижения интенсивности его рефлексов. Механоактивированный кварц обладает повышенной растворимостью в растворе плавиковой кислоты. Однако после стравливания аморфизированного слоя скорость растворения падает, а интенсивность пиков на рентгенограммах опять увеличивается. В зависимости от дисперсности и среды измельчения толщина аморфизированного слоя варьируется от десятков до нескольких сотен ангстрем [109].

3. Дегидратация и гидратация

При сухом измельчении гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в планетарной мельнице кристаллизационная вода выходит из состава кристалла. В результате образуется эмалеподобная вязкая масса, обволакивающая мелющие тела и вызывающая прекращение измельчения. Это явление неоднократно наблюдалось при попытках получения тонкодисперсного гипса. Напротив, при измельчении минеральных веществ в воде происходит их гидратация свежесформированной поверхности, что проявляется увеличением потерь при прокаливании в 2-3 раза [102].

4. Диссоциация и синтез карбонатов

При интенсивной механической обработке карбонатов наблюдается их диссоциация, примером которой может служить изменение содержания углекислоты в герметичных барабанах мельницы. Также отмечается определенная корреляция между выходом CO_2 и температурой термической диссоциации измельчаемого карбоната [100]. При механохимической диссоциации карбонатов обнаружен эффект расщепления сложных карбонатов на простые, например, доломит распадается на кальцит и магнезит [100]. Однако данная реакция обратима: измельчение окислов щелочноземельных металлов в среде углекислого газа вызывает образование карбонатов.

5. Твердофазные реакции

Имеется множество примеров твердофазных реакций, инициированных посредством измельчения. Например, образование силиката натрия в ходе совместного измельчения безводной соды с силикагелем; образование шпинелей и хромшпинелидов при совместном измельчении окислов MgO и Al_2O_3 [102, 110, 111].

6. Ионное замещение в минералах

При измельчении слюд в стальных барабанах в водной среде происходит замещение Mg^{2+} на Fe^{2+} или Al^{3+} на Fe^{3+} , а также K^+ гидроксонием (H_3O^+). Эти замещения не сопровождаются разрушением структуры исходного минерала: биотит, например, остается биотитом, но превращается в высокожелезистую разновидность [102].

7. Ступенчатые превращения минерального вещества

В [95] установлено, то при измельчении нефелин переходит в альбит и далее в минералы группы каолинита. В самом общем виде процесс деструкции алюмосиликатов при их измельчении в водной среде представляется в виде последовательного растворения. Сначала в раствор переходят ионы щелочных и щелочноземельных металлов, затем элементов полуторных окислов и титана и, наконец, анионные группировки кремнезема, оксида алюминия. Конечной стадией механохимической деструкции минералов и горных пород являются аморфные гидратированные кремнегели.

1.4.4 Влияние среды на прочность твердых тел

Присутствие нескомпенсированных связей на поверхности твердых тел обуславливает целый ряд поверхностных явлений. Одним из которых является эффект понижения прочности под влиянием физической сорбции активных веществ на поверхности. При деформации твердого тела в его поверхностном слое развиваются клиновидные

микротрещины, способные смыкаться после снятия нагрузки. Адсорбционные слои мигрируют по поверхности, достигают устья микротрещин и препятствуют их смыканию. Пленки жидкости между твердыми поверхностями оказывают на них расклинивающее действие, которое в случае очень узких щелей заметно способствует их расширению [112]. Кроме того адсорбционные слои понижают поверхностное натяжение на межфазной границе, что облегчает выход дислокаций на поверхность и образование новых микротрещин.

Особое значение для адсорбционного понижения прочности твердых тел имеют дефекты их строения. Поскольку дефекты обладают избыточной свободной энергией, на них происходит интенсивная адсорбция поверхностно-активных веществ. Обусловленное адсорбцией снижение поверхностной энергии приводит к увеличению размеров микротрещин, возникающих в местах высокой концентрации напряжений, а так же к снижению уровня напряжений, при котором микротрещины развиваются в трещины разрушения. Кроме того сорбированные атомы по дефектам структуры способны проникнуть с поверхности образца к месту зарождения объемной трещины. По этим причинам сорбционное понижение прочности проявляется тем сильнее, чем выше дефектность структуры. На бездефектных кристаллах адсорбционное понижение прочности может отсутствовать. Образование большинства трещин разрушения начинается с поверхности. Поэтому снижение поверхностной энергии в результате сорбционного или химического взаимодействия со средой облегчает этот процесс [103].

1.4.5 Влияние среды на процесс диспергирования

Влияние среды на процесс измельчения твердых тел подробно рассмотрено в [103] на примере кварца, кальцита, талька, корунда, рутила силикатного и кварцевого стекла. Измельчение веществ производилось в сухом воздухе, в полярных (ацетон, вода) и неполярных (бензол, парафин) и их парах.

В [103] было установлено, что помол кварца с 50 – 100 % воды от его веса приводит к многократному увеличению его удельной поверхности по сравнению с удельной поверхностью порошков такого же по продолжительности помола в сухом воздухе. Причем, разница в дисперсности порошков сухого и мокрого помолов возрастала с увеличением продолжительности помола. Помол кварца с другими жидкостями (табл. 4) не вызывает такого значительного повышения эффективности диспергирования.

Таблица 4 [103]. Изменение удельной поверхности кварца в процессе измельчения с различными жидкостями ($\text{м}^2/\text{г}$)

Среда	Длительность помола, мин.				
	2	4	8	16	32
Воздух	3,8	5,2	4,7	6,5	5,9
Вода	9,8	17,0	27,0	42,0	73
Бензол	-	2,8	6,6	8,3	9,3
Ацетон	-	2,0	6,8	13,2	13,3
Спирт	-	4,1	7,1	-	-

Кратковременный помол с водой (50 – 100 %) порошков, полученных при длительном диспергировании кварца в сухом воздухе, приводит к резкому увеличению их удельной поверхности в несколько раз. То же явление наблюдалось и для порошков кварца, диспергированных с малыми добавками жидкостей (воды, ацетона и др.). Резких прирост удельной поверхности порошков заканчивается при времени помола в воде менее 40 секунд. При дальнейшем увеличении времени помола рост удельной поверхности происходит в соответствии с кинетикой измельчения в воде [103].

Резкое увеличение удельной поверхности в результате кратковременного помола в воде можно объяснить следующим образом. В процессе помола кварца в сухом воздухе или с малыми добавками жидкости происходит образование плотных, но низкопрочных, агрегатов из частиц. Поровое пространство между крупными частицами заполняется более мелкими, образуя плотную упаковку. В результате чего большая часть внутренней поверхности агрегатов становится недоступной для методов дисперсионного анализа основанных на адсорбции или воздухопроницаемости. При помоле таких порошков в большом количестве воды агрегаты легко разрушаются, отдельные частицы обволакиваются гидратной оболочкой, которая препятствует их обратной агломерации. После дезагрегации кривые кинетики диспергирования кварца в различных жидкостях практически совпадают (рис. 2) [103].

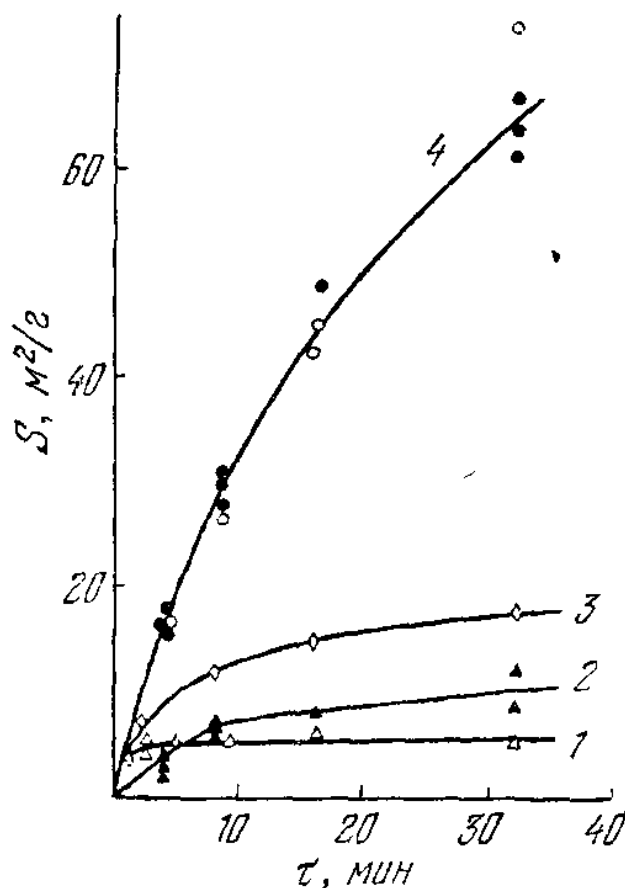


Рис. 2 [103]. Измельчение кварцевого песка в эксцентриковой мельнице.
 1 – в сухом воздухе без дезагрегации, 2 – в ацетоне, бензоле и спирте без дезагрегации,
 3 – в сухом воздухе с последующей дезагрегацией, 4 – с 70 – 80 % воды (светлые кружки) и в
 ацетоне, бензоле и спирте с последующей дезагрегацией (темные кружки).

Также в [103] было выявлено, что на интенсивность диспергирования кварца сильное влияние оказывают даже очень малые добавки воды. На кривой зависимости интенсивности диспергирования от влагосодержания можно выделить три участка (рис. 3 [103]). Первый участок соответствует содержанию воды до 1 %, в этом интервале интенсивность диспергирования резко возрастает. На втором участочке (содержание воды от 2 до 30 %) наблюдается значительное снижение интенсивности диспергирования. На третьем участке, (содержание воды 30 – 40 %) интенсивность диспергирования снова резко возрастает и достигает максимальных значений при переходе к помолу с 50 – 80 % воды.

Резкое уменьшение интенсивности диспергирования кварца при водосодержании 2 – 30 % вызвано образованием коагуляционных структур - частицами твердой фазы, соединенными между собой тонкими прослойками воды. Коагуляционные контакты придают системе значительную вязкость и прочность, вызывая прилипание части порошка и мелющих тел к стенкам барабанов мельницы [103].

Среднюю толщину прослоек воды между частичками твердого тела, соответствующую началу образования коагуляционных структур (максимум на кривых рис. 3), можно

определить по измеренным величинам удельной поверхности и содержанию воды. Толщину таких пленок удобно выражать числом насыщенных мономолекулярных слоев на поверхности частиц порошка. Количество воды, соответствующее одному насыщенному мономолекулярному слою, равно $0,26 \text{ мг/м}^2$, и вычисляется, исходя из посадочной площадки молекулы воды ($11,5 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$) и ее веса ($18,1 \cdot 10^{-24} \text{ г}$). Из расчетов по данным рисунка 3 следует, что максимумы кривых соответствуют образованию на поверхности порошков (к моменту окончания помола) одного насыщенного мономолекулярного слоя воды [103].

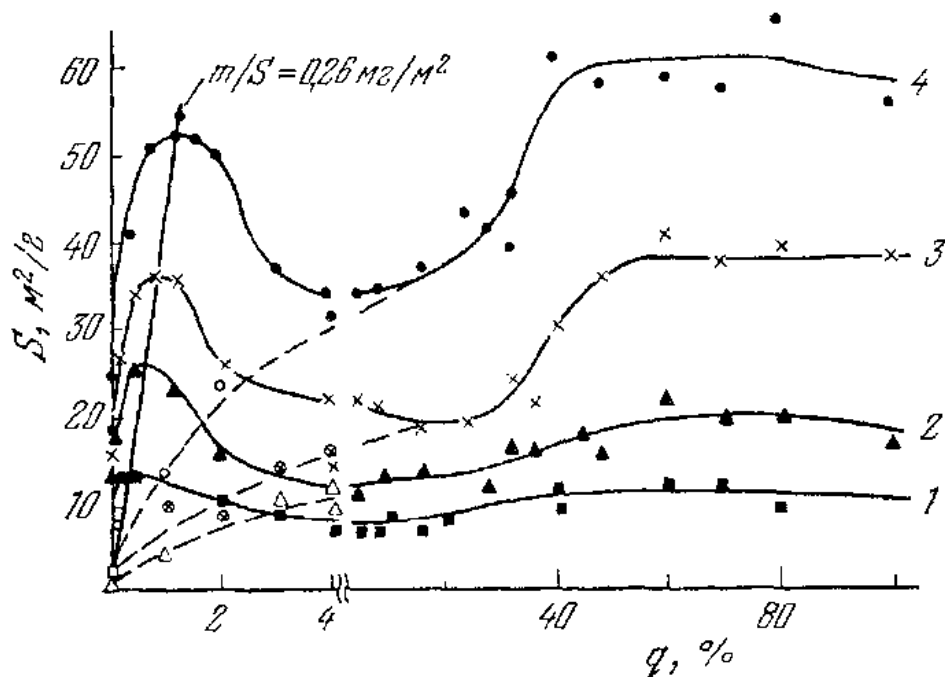


Рис. 3 [103]. Влияние содержания воды на интенсивность измельчения кварцевого песка. Кривые 1, 2, 3, 4 соответствуют 2, 4, 8, 16 мин. помола, штриховые кривые — без дезагрегации.

Наименьшая эффективность измельчения (минимумы на кривых рис. 3) соответствует наибольшей прочности коагуляционной структуры влажного порошка, и достигается при средней толщине оболочек воды вокруг зерен кварца в 5 – 10 насыщенных монослоев. Дальнейшее увеличение толщины прослоек воды между частичками вызывает ослабление коагуляционной структуры, что приводит к увеличению интенсивности измельчения. При содержании жидкости соответствующей толщине оболочек 40 – 100 монослоев ($0,1 - 0,02 \text{ мкм}$) коагуляциооное взаимодействие настолько ослабляется, что дальнейшее увеличение влажности становится неэффективным [103]. Оболочки воды предохраняют частицы порошка от агрегации. Полученные данные находятся в полном согласии с теорией коагуляционного структурообразования, согласно которой прочность этих структур определяется ван-дер-ваальсовыми силами, эффективное действие которых распространяется всего на несколько молекулярных радиусов [78, 113]. Таким образом,

образование коагуляционных структур в процессе измельчения требует подвода дополнительной энергии для их разрушения, что является нежелательным.

Действие малых добавок ацетона, этилового спирта и бензола на диспергирование кварца, во многом подобно действию малых количеств воды. Однако образование мономолекулярных слоев этих жидкостей не приводит к снижению интенсивности измельчения [103]. Действительно, поверхностное натяжение ацетона ($\sigma - 23$ эрг/см²), бензола ($\sigma - 29$ эрг/см²), спирта ($\sigma - 22$ эрг/см²) значительно меньше поверхностного натяжения воды ($\sigma - 111$ эрг/см²), что приводит к меньшей прочности образующихся коагуляционных структур [101].

При исследовании действия жидких сред на процесс диспергирования кальцита, корунда, талька, рутила, глинозема, силикатного стекла, кварцевого стекла, цемента выяснилось, что многие из этих веществ аналогично кварцу склонны к образованию плотных агрегатов, которые легко разрушаются при кратковременном помоле с водой. Из опытов с кальцитом в [103] было выявлено, что в случае помола с малыми дозами олеиновой кислоты или триэтаноламина дисперсность порошков без их дезагрегации намного ниже дисперсности порошков, измельченных с водой. Дезагрегация приводит к многократному увеличению дисперсности порошков, измельченных с триэтаноламином и олеиновой кислотой, и к значительному увеличению дисперсности порошков, измельченных в сухом воздухе. При этом добавки триэтаноламина дают наибольший эффект, добавки олеиновой кислоты – несколько меньший, а воды – минимальный.

Корунд является одним из самых твердых абразивных материалов. Тонкое диспергирование корунда без добавок поверхностно-активных веществ является практически неосуществимым [100]. При измельчении в сухом воздухе не удается получить порошок с удельной поверхностью более 5 – 7 м²/г, однако в воде получение порошков корунда с удельной поверхностью 50 м²/г не вызывает затруднений, что близко к дисперсности порошков, получаемых путем дегидратации алюмогелей.

При измельчении корунда, так же как и кварца, эффективность процесса сильно зависит от влажности порошков, что также связано с образованием коагуляционных структур. В меньшей степени влияние воды сказывается на измельчении глинозема, полученного в результате дегидратации алюмогеля. В отличие от корунда, при сухом измельчении глинозема не наблюдается заметной агрегации частиц, как и из дезагрегации при дополнительном помоле с водой.

Кинетика измельчения плавленного кварца (как сухим, так и мокрым способом) соответствует кинетике измельчения кристаллического кварца. Наблюдается аналогичная

зависимость интенсивности диспергирования от влажности порошков, а также агрегация частиц, приводящая к уменьшению удельной поверхности порошков [114].

Сравнительно малое влияние добавки воды оказывают при диспергировании рутила и силикатного стекла. Вероятно, это объясняется химической активностью этих веществ по отношению к воде. Образующиеся вблизи поверхности частичек водные растворы, частично способствуют залечиванию поверхностных трещин. Кроме того, этим материалам свойственна особо прочная молекулярноплотная агрегация частиц, не разрушающаяся при домоле соответствующих порошков с водой. Явления дезагрегации частиц рутила и стекла не обнаружено [103].

Яркой иллюстрацией специфичности действия жидких сред на диспергирование является измельчение талька. Тальк имеет пластинчатое строение и обладает лиофобностью [100, 103]. Как и для кварца, малые добавки воды, ацетона и спирта вызывают сначала значительное повышение интенсивности диспергирования талька. Первый максимум интенсивности диспергирования связан с сорбцией первого слоя воды или других жидкостей и соответствует образованию насыщенного мономолекулярного слоя жидкости. Однако дальнейшее увеличение содержания жидкости, не приводит к повышению скорости диспергирования. Благодаря пластинчатому строению тальк разрушается с образованием микроскопических чешуек, способных легко скользить друг относительно друга. Кроме того несмачивающая жидкость дополнительно разделяет скользящие чешуйки.

Применение поверхностно-активных веществ значительно облегчает процесс диспергирования. Однако наиболее эффективным оказывается применение поверхностно-активных веществ при диспергировании твердых и хрупких веществ: карборунда, корунда и кварца [103, 115]. С уменьшением твердости минералов влияние сред на их измельчение резко падает. Величина эффекта убывает в последовательности, совпадающей с убыванием твердости по шкале Мооса: корунд → кварц → кальцит → тальк.

Таким образом, среда оказывает существенное влияние на процесс диспергирования твердых тел. Основной эффект – это сорбционное понижение прочности, на нем основано значительное облегчение диспергирования твердых хрупких материалов. Однако при добавлении жидкости в количестве, соответствующем 2 – 40 мономолекулярных слоев, наблюдается образование коагуляционных структур, затрудняющих измельчение. Этот факт должен обязательно учитываться при мокром измельчении. В случае воды оптимальное влагосодержание составляет 50 %.

1.4.6 Современные аппараты для диспергирования материалов

К настоящему времени разработано большое количество различных аппаратов для диспергирования. Особенности наиболее распространенных их них представлены в таблице 5 [88, 100, 116, 117].

Таблица 5. Современные аппараты для диспергирования и их особенности

Способ воздействия на измельчаемый материал	Название	Принцип действия	Особенности
1	2	3	4
Ударный	Дезинтегратор	На вращающихся навстречу друг другу дисках на разных радиусах вращения закреплены стержни. Измельчение происходит при ударе вращающихся стержней по свободно падающему материалу.	Только сухое измельчение. Высокая производительность, низкие затраты энергии. Измельчение преимущественно мягких материалов. Размер получаемого фракции до 10 – 40 мкм.
Ударный	Струйная мельница	Измельчение происходит в результате удара струи частиц о преграду или встречную струю.	Только сухое измельчение. Высокая производительность. Простота устройства. Размер измельченного материала до 10 – 40 мкм. Унос мелкой фракции отработанным газом.
Истирающий	Валковая мельница	Истирание материала между движущимися друг навстречу другу цилиндрическими барабанами.	Применяются в основном при активации наполнителя распределенного в вязкой среде.
	Роликовая мельница	Истирание материала между катящимися роликами и плоской поверхностью.	
Ударно-истирающий	Шаровая (стержневая) мельница	Измельчение материала мелющими телами, распложенными внутри барабана, вращающегося вокруг своей оси.	Низкая скорость измельчения. Сложность получения частиц размером менее 10 мкм. Износ футеровки и мелющих тел.

1	2	3	4
	Аттрирор, бисерная мельница	Мелющие тела приводятся в движение вращающимся валом с радиально расположенными стержнями	Износ футеровки и мелющих тел. Получение частиц размером 100 – 20 мкм.
	Вибрационная мельница	Масса шаров и измельчаемого материала приводится в круговое колебательное движение	Износ футеровки и мелющих тел. Получение частиц размером 50 – 5 мкм.
	Планетарная мельница	Барабан с мелющими телами, вращаясь вокруг своей оси, движется по круговой орбите.	Износ футеровки и мелющих тел. Высокая скорость измельчения. Получение частиц размером 15 – 0,5 мкм.

Эффективная механическая активация твердого тела требует, с одной стороны, больших плотностей энергии в рабочем пространстве, с другой, достижение максимально возможной дисперсности измельчаемого материала. С данной точки зрения наиболее эффективными являются струйная, вибрационная и планетарная мельницы.

Выводы по главе 1

1. Обобщены современные представления о стекловарении. Рассмотрены особенности отдельных его стадий: силикатообразования, стеклообразования, гомогенизации, осветления и студки. Показано, что около 80 % времени варки затрачивается на растворение непрореагировавших компонентов в силикатном расплаве и его последующую гомогенизацию. Эти процессы протекают в диффузионной области, и ввиду высокой вязкости стекломассы имеют низкую скорость. Поэтому размер и количество непровара, а позднее масштаб областей неоднородности, при прочих равных условиях, являются лимитирующим фактором высокотемпературной обработки. Строение силикатного расплава закладывается на стадии силикатообразования и определяется полнотой ее протекания, которая, в свою очередь, зависит от химической активности сырьевых материалов, их дисперсности и однородности смешения. Очевидно, что подбор оптимального способа подготовки шихты является необходимым условием для обеспечения энергоэффективности стекловарения и получения стекла высокого качества.

2. Рассмотрены современные способы подготовки шихты. Проанализировано их влияние на процесс стекловарения. Показано, что традиционная стекольная шихта обладает низкой химической активностью, а, будучи сыпучим материалом, крайне склонна к расслоению. Операция уплотнения позволяет избежать расслоения шихты, однако не влияет на химическую активность основных инертных тугоплавких компонентов. Применение химически синтезированной стекольной шихты сопряжено с высокими энергозатратами, требует использования сложного оборудования, а конечный продукт содержит большое количество химически связанной воды, которая увеличивает расход энергии на стекловарение и негативно отражается на свойствах получаемого стекла.
3. Показано, что перспективным методом подготовки стекольной шихты является ее тонкое измельчение. Данный прием оказывает комплексное воздействие на процесс стекловарения: увеличивает начальную гомогенность сырьевой смеси и площадь контакта фаз при гетерогенном взаимодействии; сокращает время растворения непрореагировавших компонентов шихты. Во время измельчения имеет место интенсивное механическое воздействие на вещество, которое создает условия для механической активации сырьевых материалов. Однако в литературе сложилось противоречивое мнение о влиянии тонкого измельчения шихты на осветление стекломассы. Поэтому для обеспечения наилучшего протекания осветления в тонкомолотой шихте, необходима оптимизация температурно-временных параметров варки, либо применение осветлителей, бурления или вакуумирования расплава.
4. Изложены современные представления о механизме активации твердых тел посредством тонкого измельчения. Показано, что механохимическая активация вещества происходит за счет увеличения его поверхностной и внутренней энергии. Кроме того, при тонком измельчении происходят различные явления, оказывающие дополнительное влияние на физико-химические процессы в активируемом материале.
5. Показано, что скорость измельчения зависит от среды измельчения (количества влаги в измельчаемом материале). Наиболее интенсивная диспергация наблюдается в сухих порошках, порошках, содержащих не более 1 или не менее 40 мономолекулярных слоев жидкости. Такие условия обеспечивают отсутствие образования коагуляционных структур.
6. Рассмотрены особенности современных типов мельниц. Оптимальными для механохимической активации материалов являются аппараты, обеспечивающие высокую дисперсность получаемого материала и большую энергонапряженность измельчения. Этим условиям удовлетворяют струйная, вибрационная и планетарная мельницы.

Глава 2. Методическая часть

В работе исследованы физико-химические процессы имеющие место при тонком измельчении кварцевого песка и стекольной шихты, натрий-кальций-силикатного и стронций-алюмо-силикатного состава; силикато- и стеклообразование в механоактивированных шихтах. Определено влияние механической активации стекольной шихты на однородность полученных стекол, и наиболее важные эксплуатационные характеристик: прочность натрий-кальций-силикатного стекла и ход кристаллизационных процессов в стронций-алюмо-силикатном ситалловом стекле.

В качестве сырьевых материалов использовали:

- Кварцевый песок ВС-050-1 ГОСТ 22551-77, ОАО «Раменский ГОК»
- Натрий углекислый Б/В «Ч» ГОСТ 83-79, ООО «Спектр-Хим»
- Кальций углекислый «Ч» ГОСТ 4530-76, ЗАО "Лавернастройинжиниринг"
- Алюминия оксид «Ч» ТУ 6-09-426-75, ООО «Спектр-Хим»
- Стронций углекислый «Ч» ТУ 6-09-4165-84, ООО «Химкомплект»
- Титан двуокись пигм. Р-02 ГОСТ 9809-84, ООО «Спектр-Хим»

2.1 Методика механохимической активации сырьевых материалов

В качестве аппарата-активатора была использована планетарная мельница МП/0,5×4 фирмы ООО «Техно-центр» (Россия). Планетарная мельница снабжена 4-ми герметично закрывающимися стальными барабанами, емкостью по 0,5 л. Для предотвращения намола железа, барабаны и крышки были футерованы изнутри полиуретановой пленкой, толщиной 3 мм. В качестве мелющих тел использовали шарики из оксида циркония диаметром 5 мм. Данный тип мельниц позволяет проводить диспергирование в условиях высокой энергонапряженности, в нашем случае измельчение осуществляли при ускорении барабанов равном 40 g.

Помол проводили по сухому и мокрому способам. Отношение массы загружаемого материала к массе мелющих тел составляло 1:5. Для реализации этого соотношения навеска измельчаемого материала равнялась 100 г, шаров – 500 г. Мокрый помол проводили в среде дистиллированной воды, соотношение воды к измельчаемому веществу составляло 1:1. Перед диспергированием песок просеивали через сито № 05. Время измельчения варьировали в пределах 5 – 60 минут. После мокрого помола кварцевый песок высушивали при 120 °С.

2.2 Методика термической обработки шихты и ситаллового стекла, синтез и термообработка

Весь цикл термообработки осуществляли в электрической лабораторной печи. Термическая обработка активированной и неактивированной шихты, ситаллового стекла, а также синтез стекол проводилась в одну ступень, включающую стадии нагрева (скорость нагрева составляла 5 °С/мин), выдержки при максимальной температуре в течение 1 – 4 часов и охлаждения. Образцы шихты, подвергаемые политермии, извлекали из горячей печи, что приводило к фиксации их высокотемпературного состояния. При варке натрийкальцийсиликатного стекла, после выдержки расплава при максимальной температуре, образцы инерционно охлаждали внутри печи, что обеспечивало их отжиг. Стекла ситалловой шихты формовали отливкой на стальную плиту. Отжиг данных образцов не производили во избежание предкристаллизационной перестройки их структуры. Для обеспечения равномерного распределения температур, политермическую обработку ситаллового стекла производили в засыпке глинозема.

2.3 Определение гранулометрического состава дисперсных материалов

Гранулометрический состав исходных грубодисперсных сырьевых материалов определяли методами ситового анализа [118] и оптической микроскопии. Гранулометрический состав тонкоизмельченного кварцевого песка и сырьевых смесей – лазерного гранулометрического анализа и электронной сканирующей микроскопии. Для всех порошков проводили измерение удельной поверхности методом воздухопроницаемости [118].

Ситовой анализ проводили по сухому способу с набором сит №08, 05, 0315, 0,125.

Лазерный гранулометрический анализ проводили на лазерном дифракционном микроанализаторе Mastersizer Micro Ver 2.19 фирмы «Malvern Instruments Ltd» (Англия). Принцип работы данного прибора основан на определении размера частиц с помощью дифракции лазерного луча на частицах суспензии, помещенной в измерительную ячейку. Угол дифракции обратно пропорционален размеру частиц, а интенсивность луча – их содержанию. Масса пробы порошка составляла 0,5 – 1,0 г.

В данном приборе реализуется физический принцип рассеяния электромагнитных волн. Многочисленные детекторы измеряют угол отклонения луча и соответствующую ему интенсивность. Что позволяет однозначно расшифровать дифракционную картину без калибровки прибора с помощью стандартных образцов. Минимальный регистрируемый размер частиц зависит от длины волны используемого лазера. Наиболее распространенными

являются гелий-неоновые лазеры с длиной волны 623,8 нм. Дифракционная картина более мелких частиц искажается за счет абсорбции и преломления луча пробой и дисперсионной средой. Однако в методе вычисления размера частиц данные явления учтены, что отодвигает предел обнаружения размера частиц до 160 нм [119]. Погрешность измерений составляет $\pm 6\%$.

Все вычисление производится компьютерной программой автоматически. Результат – распределения частиц по размерам (объемное, по числу частиц, по их поверхности) выдается в виде графиков и таблиц. Дополнительно вычисляется: средний размер сферы, эквивалентный по объему измеряемой частице; средний диаметр сферы, эквивалентной по площади измеряемой частице; 90 и 10 % пределы диаметров частиц выбранного распределения (объемного (v), по площади удельной поверхности (s), по максимальному диаметру (f), по числу частиц (n)), когда соответственно 90 и 10 % частиц имеют размер ниже данного значения; медиана выбранного распределения – значение размера частиц, когда 50 % частиц имеют размер меньше данного значения, 50 % – больше.

Кроме того, программа позволяет вычислить такие характеристики распределения частиц по размерам, как *SPAN* и *UNIFORMITI*. *SPAN* – это ширина кривой распределения, вычисляемая по формуле:

$$SPAN = \frac{D[x,0.9]-D[x,0.1]}{D[x,0.5]} \quad (8)$$

Где $D[x,0.9], D[x,0.1]$ и $D[x,0.5]$ – 90, 10 и 50 % пределы в зависимости от типа выбранного распределения (v, s, f, n).

UNIFORMITI – абсолютное отклонение величины X_i от медианы в зависимости от типа распределения, вычисляется по формуле:

$$UNIFORMITI = \frac{\sum X_i |D[x,0.5] - D_i|}{D[x,0.5] \cdot \sum X_i} \quad (9)$$

где $D[x,0.5]$ – значение медианы в зависимости от типа выбранного распределения (v, s, f, n); D_i – средний диаметр частиц в диапазоне размеров i ; X_i – распределение частиц по размерам и связываемые с ним математически рассчитываемые значения в диапазоне размеров i .

Контроль удельной поверхности сырьевых материалов и измельченных смесей проводили с помощью прибора Соминского – Ходакова ПСХ-11 (SP) (Россия). В основе определения удельной поверхности материалов методом воздухопроницаемости лежит измерение сопротивления слоя материала прохождению воздуха. Данный прибор позволяет определять удельную поверхность в пределах 300 – 50000 см²/г. Погрешность измерения составляет ± 50 см²/г.

С помощью оптической и электронной микроскопии определяли морфологические особенности зерен исходных и измельченных сырьевых материалов.

Оптическая микроскопия проводилась при помощи исследовательского металлографического микроскопа Olympus BX51 с системой визуализации. Микроскоп предназначен для наблюдения и исследования изображения структуры непрозрачных объектов (в виде срезов и шлифов) при прямом освещении в отраженном свете в светлом поле и методом поляризации, а также в проходящем свете и при смешанном освещении при исследовании полупрозрачных и прозрачных объектов. Увеличение микроскопа 50 – 1000 крат, источник света – галогенная лампа (12 В, 100 Вт).

Исследование тонкоизмельченных материалов осуществляли на микрондовом комплексе на базе растрового (сканирующего) электронного микроскопа JEOLJSM-6510LV (Япония). Обработку результатов производили при помощи профессионального лицензионного программного обеспечения «SEM Control User Interface».

2.4 Методика изучения фазовых превращений в шихтах и стеклах

Последовательность фазовых превращений в исходных и измельченных бинарных смесях производили методом ДТА; в шихтах и ситалловом стекле – методом ДСК.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) бинарных смесей $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ и $\text{SiO}_2 - \text{CaCO}_3$ проводили на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей Q – 1500D. В качестве объекта исследования выступали смеси исходной дисперсности и тонкоизмельченные смеси, помещенные в кварцевые тигли. Масса навески составляла 470 мг. Измерения проводили в атмосфере воздуха в режиме постоянного нагрева. Скорость нагрева составляла $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, максимальная температура нагрева – 1000°C . В качестве эталона использовался кварцевый тигель заполненный порошком оксида алюминия. Полученные кривые ДТА и ТГ проанализированы и оценены характерные температуры с точностью $\pm 5\text{ K}$.

Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) исследуемых материалов проводили на приборе синхронного термического анализа STA 449 C Jupiter фирмы «Netzsch» (Германия). В случае стекольных шихт, образцы исходной дисперсности подвергали предварительному измельчению в агатовой ступке, до размера частиц не более 125 мкм (просев через сито № 0125), тонкоизмельченные в планетарной мельнице шихты не подвергали никаким дополнительным обработкам. Образцы стекла измельчали в агатовой ступке до размера менее 65 мкм (сито № 0063). Все образцы помещали в платиновые тигли. Измерения проводили в атмосфере аргона, с постоянной скоростью нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Максимальная температура нагрева 1480°C . В качестве эталона использовали пустой тигель.

Полученные кривые ДТА и ТГ проанализированы и оценены характерные температуры с точностью ± 1 К.

Для исчерпывающей интерпретации процессов имеющих место в ходе силикато- и стеклообразования в бинарных смесях и стекольных шихтах, а также при кристаллизации ситаллового стекла, произвели политермическую обработку образцов, с последующим определением их фазового состава.

Фазовый состав материалов определяли методом рентгенофазового анализа на приборе «Дрон-3М» (СССР), с использованием CuK_{α} - излучения и никелевого фильтра. Чувствительность метода 1-2%. Исследования проводились при комнатной температуре в интервале значений углов $2\theta = 10 - 60^{\circ}$ при скорости движения детектора от 1/8 до 2 град/мин. Пробоподготовка включала в себя измельчение 1 г навески материала образца в агатовой ступке, и просев полученного порошка через сито № 0063. Идентификация фаз проводилась на основании электронного каталога дифрактограмм JCDFS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Структурные изменения в образцах ситаллового стекла, подвергнутых политермической обработке, также определяли методом комбинационного рассеяния. Спектры КР снимали на исследовательском комплексе зондовой нанолaborатории ИНТЕГРА Спектра (NT-MDT). Возбуждение микро-КРС осуществляли с помощью аргонового ионного лазера на длинах волн излучения 488 и 514 нм. Особенности кристаллизации ситаллового стекла дополнительно исследовали методом стабильного падения температур в печи градиентного нагрева. Определение кристаллизационной способности проводили по стандартной методике ОСТ 3-6403-88 [118, 120].

Исследование микроструктуры образцов термообработанной шихты осуществляли на микронзондовом комплексе на базе растрового (сканирующего) электронного микроскопа JEOLJSM-6510LV (Япония).

Структурные изменения кварцевого песка, имеющие место в процессе тонкого измельчения, исследовали методом ИК-спектроскопии. Спектры НПВО образцов кварцевого песка разной дисперсности снимали на ИК-Фурье спектрометре NicoletTM380 в интервале частот $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$, с точностью сканирования по волновому числу $0,01 \text{ ми}^{-1}$. Обработку результатов производили при помощи профессионального лицензионного программного обеспечения «OMNIC».

Изменение оптических свойств стекол проводили с помощью фотоэлектрического спектрофотометра SPECORD M40 в интервале длин волн 380 – 1000 нм.

2.5 Определение однородности стекол

Однородность ситаллового стекла оценивали по изменению цвета и светопрозрачности образцов в процессе его ситаллизации.

Однородность натрий-кальций-силикатного стекла, сваренного из активированной и неактивированной шихты, оценивали по распределению значений микротвердости по Виккерсу. Измерение микротвердости проводили на приборе HVS1000 (Китай), позволяющем в автоматическом режиме производить нагружение и снятие нагрузки. Испытательное усилие составляло 0,4903 Н (50 г), точность измерения диагонали отпечатка индентера - $\pm 0,2$ мкм.

Дополнительно методом растровой электронной микроскопии была исследована микроструктура сколов натрий-кальций-силикатного стекла. Микрофотографии снимали на микронзондовом комплексе на базе растрового (сканирующего) электронного микроскопа JEOLJSM-6510LV (Япония). Обработку результатов производили при помощи профессионального лицензионного программного обеспечения «SEM Control User Interface».

2.6 Определение прочности стекла

Прочность стекла определяли методом центрально-симметричного изгиба по стандартной методике №1.232.46-87, принятой на ОАО «НИТС» [121]. Испытания образцов проводили на разрывной машине WPM-0.5. Определение предела прочности стекла осуществляется по результатам разрушения образцов, свободно лежащих на кольцевой опоре, силой, приложенной в центральной части образцов нагружающим пуансоном, в условиях кратковременного статического нагружения. За величину прочности образца принимают расчетное значение радиального напряжения растяжения, возникающего на поверхности, ограниченной кольцевым пуансоном. Формула расчета имеет вид:

$$\sigma = \frac{3 \cdot P}{2\pi h^2} \cdot \left[(1 + \mu) \ln \frac{q}{r_0} + (1 - \mu) \frac{q^2 - r_0^2}{2a^2} \cdot \frac{a^2}{b^2} \right] \quad (10)$$

где, h – толщина образца, мм; μ – коэффициент Пуассона; a – радиус опоры, мм; r_0 – радиус нагружающего пуансона, мм; $2b$ – длина стороны образца, мм.

Чтобы исключить влияние поверхностных дефектов на прочность стекла, образцы подвергались предварительному травлению в смеси серной и плавиковой кислот. Удаление поверхностного дефектного слоя производилось на глубину 250 мкм. Для защиты от повторного появления поверхностных микродефектов, на травленную поверхность наносили полимерное покрытие.

Глава 3. Исследование процесса механохимической активации кварцевого песка

Кварцевый песок является основным сырьевым компонентом при синтезе большинства силикатных стекол. По механическим свойствам он относится к твердым материалам (твердость по Моосу равна 7), но при этом обладает высокой хрупкостью, что обуславливает склонность кварцевого песка к тонкому измельчению под действием ударно-сдвиговых нагрузок.

Измельчение кварцевого песка вызывает не только уменьшение размера его зерен, но может приводить к концентрации части подводимой механической энергии в виде дефектов кристаллической решетки. В связи с этим на первом этапе работы была изучена кинетика диспергирования кварцевого песка, определено влияние измельчения на структуру кварцевого песка, проведена оптимизация условий его активации.

Помол проводили по сухому и мокрому способам. Время измельчения варьировали в пределах 5 – 60 минут. После мокрого помола кварцевый песок высушивали при 120 °С.

Удельную поверхность исходного и измельченного кварца определяли методом воздухопроницаемости. Удельная поверхность исходного кварцевого песка составила 400 см²/г. По мере увлечения времени помола (как для сухого, так и для мокрого способов) наблюдалось непрерывное возрастание удельной поверхности по нелинейному закону. Наибольшая скорость диспергирования фиксировалась в течение первых 10-15 мин измельчения, затем происходило ее постепенное снижение (рис. 4).

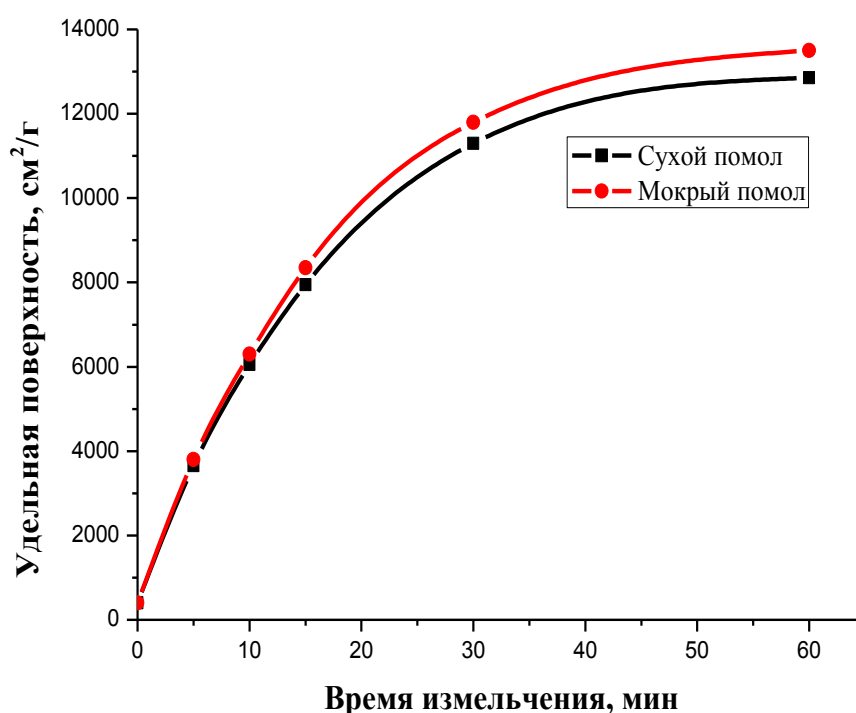


Рис. 4. Кинетика измельчения кварцевого песка (метод воздухопроницаемости)

В случае сухого помола по мере увеличения удельной поверхности в порошке кварца начинают проявляться агломерационные процессы. После измельчения в течение 15 минут частички кварца начинают налипать на футеровку и мелющие тела. По прошествии 60 минут наступала практически полная агрегация порошка.

Известно, что сцепление частиц порошка происходит, во-первых, за счет слабого вандер-ваальсового взаимодействия между локализованными на поверхности центрами заряда. Во-вторых, при разрушении частицы происходит разрыв химических связей, которые способны к рекомбинации с разорванными связями других частиц порошка. Это приводит к появлению между частицами прочных контактов, так называемых мостиков спекания [78].

При мокром помоле соотношение объема дистиллированной воды к измельчаемому веществу было выбрано таким образом, чтобы предотвратить агломерацию кварца [103]. Однако метод воздухопроницаемости позволяет измерять удельную поверхность только сухих порошков. В этом случае агломерационные процессы имели место во время высушивания суспензии.

Метод воздухопроницаемости не учитывает внутреннюю удельную поверхность агломератов частиц и дает заниженные результаты. Поэтому дополнительно проводили определение гранулометрических характеристик полученных порошков методом лазерной дифракции. Исходный кварцевый песок исследовали с помощью ситового анализа.

Полученные данные показывают, что в исходном кварцевом песке 90% зерен имеют размер менее 500 мкм. Дифференциальная кривая распределения частиц по размерам имеет четко выраженный максимум, основную фракцию составляют частицы размером 150 – 350 мкм (рис. 5 и 6).

Сухой помол в течение 10 минут приводит к резкому уменьшению размера частиц (рис. 7 и 8, табл. 6). В порошке обнаруживаются только частицы размером менее 50 мкм, причем 90% из них – менее 20 мкм. На дифференциальной кривой распределения обнаруживаются два максимума около отметки 2 и 12 мкм. Основную фракцию составляют частицы размером 8 – 16 мкм.

Увеличение времени помола до 30 – 60 минут привело к сужению диапазона распределения частиц по размерам в 2 раза. Теперь в порошке присутствуют исключительно частицы размером менее 20 мкм. Кривая распределения имеет только один максимум в районе 2 мкм, куда и смещается размер частиц основной фракции.

Мокрый помол кварцевого песка в течение 60 минут также приводит к уменьшению размера частиц. Кривая распределения частиц по размеру имеет четко выраженный

максимум в диапазоне 0,5 – 7 мкм. Однако в порошке содержится около 2 % частиц размером 15 – 30 мкм.

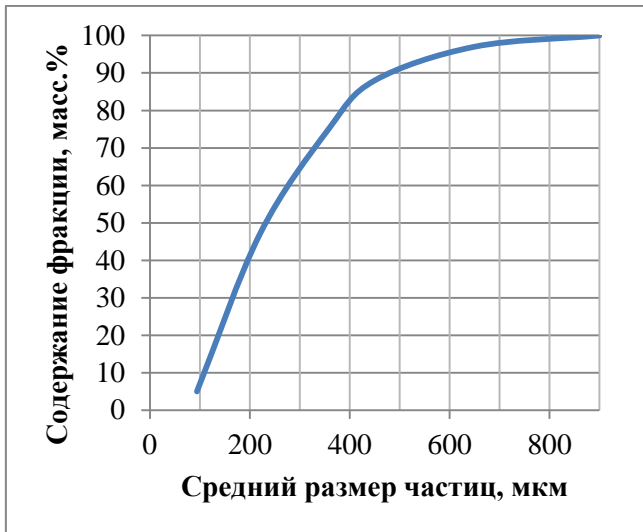


Рис. 5. Гранулометрический состав исходного кварцевого песка (интегральное распределение по данным ситового анализа)

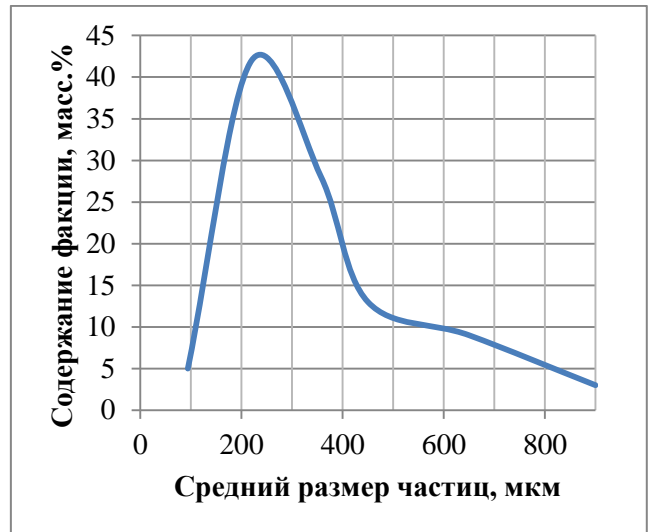


Рис. 6. Гранулометрический состав исходного кварцевого песка (дифференциальное распределение по данным ситового анализа)

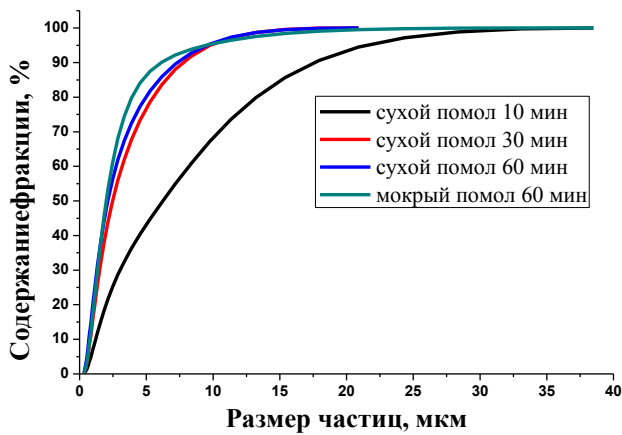


Рис. 7. Интегральное распределение частиц измельченного песка по размерам (по данным лазерной дифракции)

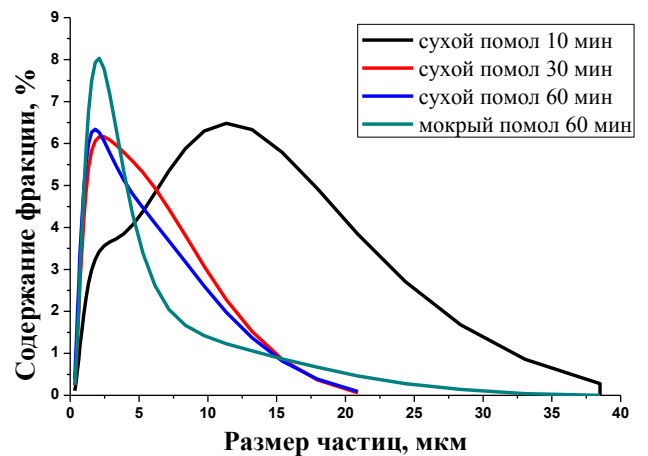


Рис. 8. Дифференциальное распределение частиц измельченного песка по размерам (по данным лазерной дифракции)

Таблица 6. Гранулометрические характеристики измельченного кварцевого песка (по данным лазерной дифракции)

Время помола, мин	Удельная поверхность частиц, см ² /г	Диаметр частиц, мкм			Ширина распределения	Отклонение от кривой Гаусса
		D (v,0.1)	D (v,0.5)	D (v,0.9)		
10	18402	1,3	6,71	18,9	2,623	0,8375
30	31854	0,87	2,66	8,33	2,811	0,8682
60	36175	0,76	2,27	7,88	3,134	0,9569
60 (мокрый помол)	35534	0,84	2,14	6,58	2,680	0,9051

Зависимость удельной поверхности от времени сухого помола, полученная методом лазерной дифракции (рис. 9), имеет тот же характер, что и в случае измерения методом воздухопроницаемости; удельная поверхность порошка после мокрого измельчения в течение 60 мин практически совпадает с таковой для сухого измельчения. Следовательно, метод воздухопроницаемости дает корректные представления о динамике измельчения и подходит для текущего сравнительного контроля удельной поверхности.

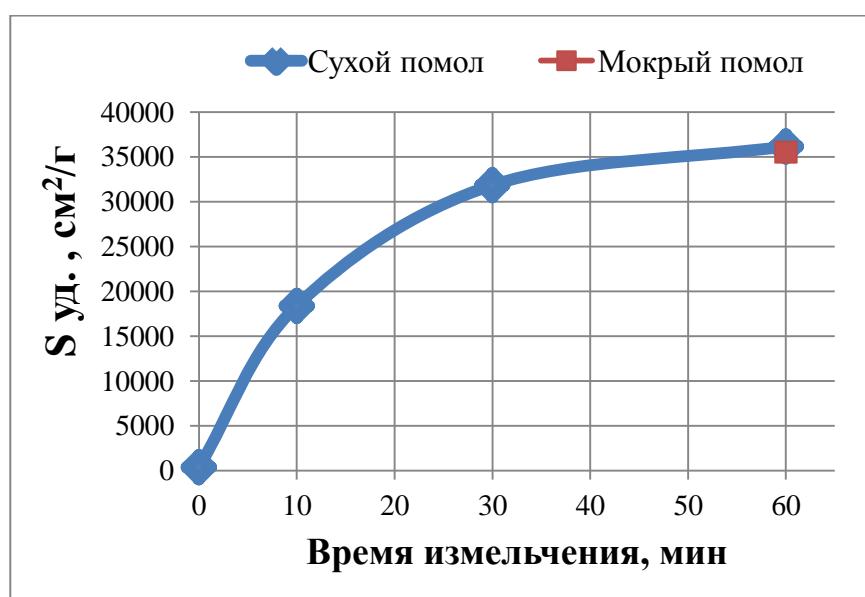


Рисунок 9. Кинетика измельчения кварцевого песка (данные лазерной дифракции)

Узкий контур пика основной фракции на кривой распределения частиц по размерам после 60-минутного мокрого помола, свидетельствует о практически достигнутом пределе измельчения кварца в планетарной мельнице. В процессе мокрого помола агломерация частиц была исключена. Известно, что мелющие тела воздействуют на измельчаемое вещество с силой, ограниченной особенностями конструкции мельницы и весом мелющих

тел. Зерна кварца представляют собой поликристаллы. Поэтому в первую очередь разрушение проходит по местам соединения монокристаллических блоков, где локализованы внутренние напряжения. По мере уменьшения размера частиц их структура приближается к монокристаллической, что приводит существенному увеличению энергии, необходимой для разрушения. Наблюдается так называемое масштабное упрочнение порошка [102]. При достижении определенного размера частиц энергия столкновения становится недостаточной для разрушения частицы. Это соответствует достижению минимального размера частиц, т.е. предела измельчения данной мельницы. Возрастание удельной поверхности порошка возможно только за счет разрушения частиц, размер которых больше достигнутого минимального уровня. С увеличением времени измельчения имеет место постепенное накопление частиц с минимально возможным размером (и соответственное уменьшение доли крупных частиц), что приводит к снижению интенсивности диспергирования. Дальнейшее увеличение времени помола в конечном итоге вызовет полное исчезновение крупных частиц, сужение диапазона размеров частиц и некоторое смещение преобладающего размера частиц в меньшую сторону. Однако это потребует многократного увеличения времени помола, что является экономически нецелесообразным.

Кроме гранулометрических характеристик была изучена морфология частиц. Микрофотография исходного кварцевого песка, полученная с помощью оптического микроскопа, представлена на рисунке 10.

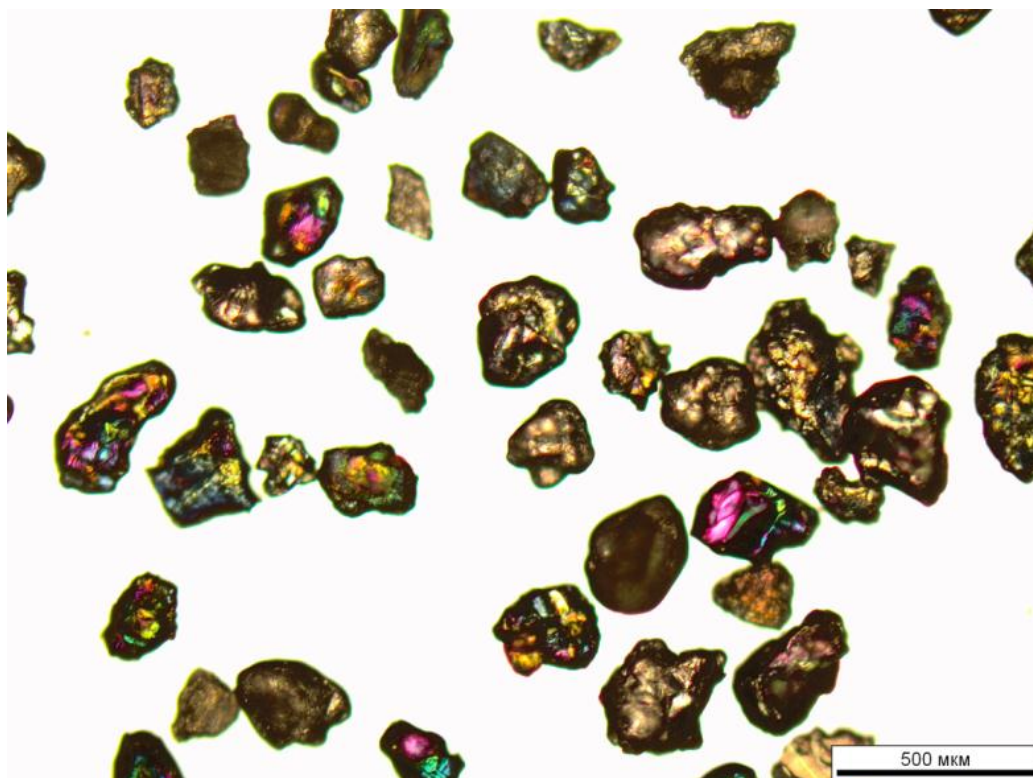
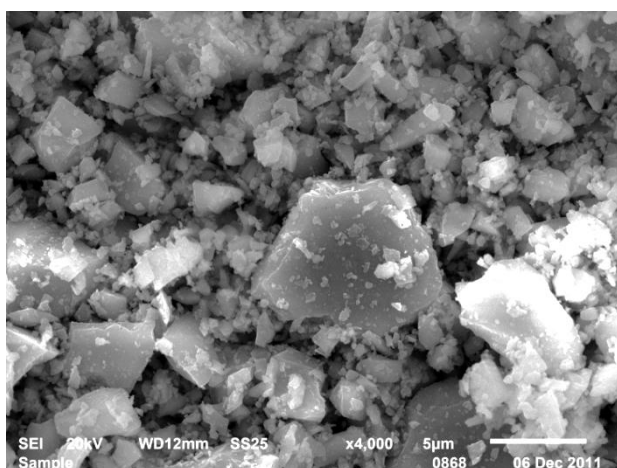


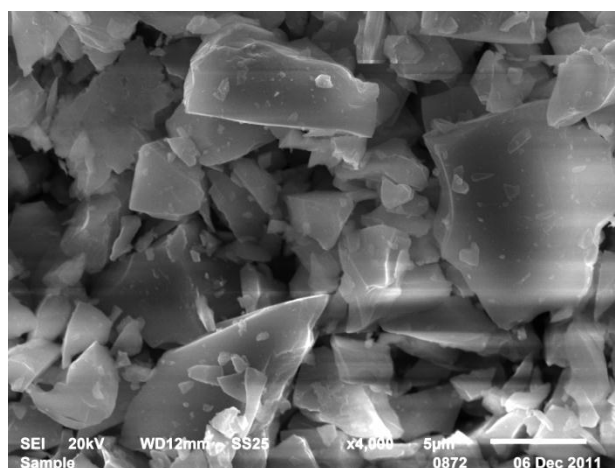
Рисунок 10. Исходный кварцевый песок, просеянный через сито № 05

В современной стекольной технологии не рекомендуется применять песок, размером более 500 мкм [12], поэтому крупная фракция была заранее отсеяна. Кварцевый песок состоит из неоднородных по размеру и форме частиц. Встречаются как окатанные, так и угловатые песчинки. Большинство песчинок имеют неизометрические размеры с преобладанием длины над шириной в 1,5 – 2 раза.

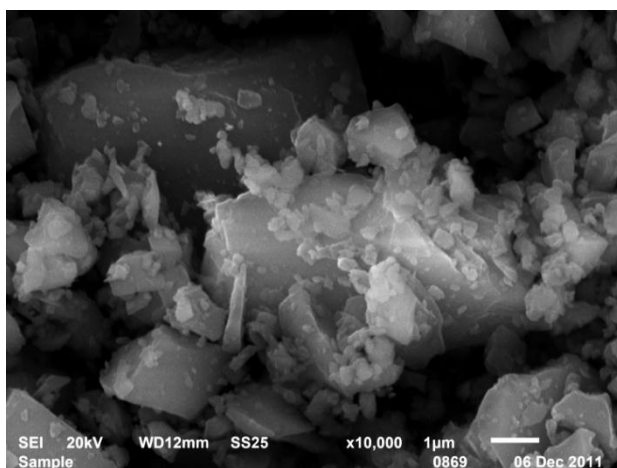
На рисунках 11 и 12 представлены микрофотографии кварцевого песка, подвергнутого сухому и мокрому помолу соответственно.



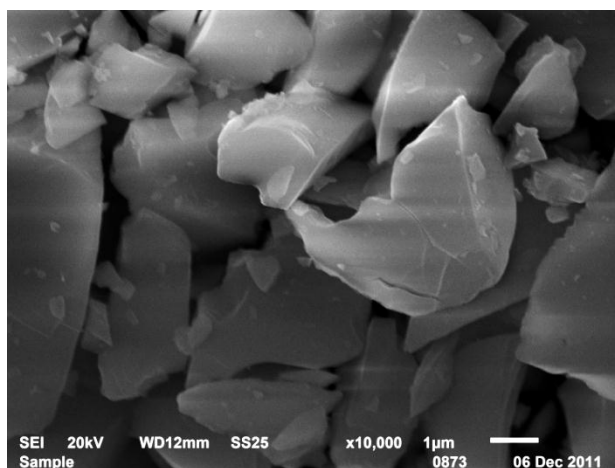
×4000



×4000



×10000



×10000

Рисунок 11. Микрофотографии кварцевого песка после сухого помола (время помола 60 мин)

Рисунок 12. Кварцевый песок после мокрого помола в течение 60 минут
См. название рис. 11

После сухого измельчения в порошке кварца присутствуют частицы различного размера: от субмикронного до 5 – 7 мкм. Поверхность частиц имеет округлую форму, на ней заметны многочисленные сколы. Порошок значительно агломерирован, причем мелкие

частицы налипают на поверхность крупных, создавая своеобразную «капсулу». Это способствует рассеянию энергии соударения и снижает эффективность диспергирования.

Присутствие субмикронных частиц является основной причиной развития агломерационных процессов [78]. Дисперсионный анализ порошка кварца методом лазерной дифракции обнаруживает присутствие самой мелкой фракции уже на десятой минуте диспергирования. Вероятно, субмикронные частицы образуются при первых же актах соударения. По мере увеличения времени помола, их доля непрерывно возрастает, что приводит к интенсификации агломерационных процессов.

В порошке кварца, подвергнутого мокрому помолу, наблюдается меньший разброс частиц по размеру. Основная фракция ограничена пределами 1 – 6 мкм, субмикронные частицы практически отсутствуют. Наличие водной среды приводит к затрате части энергии мелющих тел на преодоление когезионных сил жидкости. Поэтому при одном и том же режиме работы мельницы, энергия соударений в жидкой среде меньше, чем в воздушной. С этим связана большая крупность порошка кварца, полученного методом мокрого помола. После мокрого помола частицы имеют угловатую форму и гладкие грани, что подтверждает предположение о разрушении частиц преимущественно раскалыванием по местам соединения монокристаллических блоков. Кроме того, расклинивающее действие воды значительно облегчает данный процесс.

Таким образом, как при сухом, так и при мокрому помолу, имеет место постепенное уменьшение скорости диспергирования. Однако причины данного явления различны. В случае сухого помола по мере увеличения времени диспергирования постепенно возрастает содержание субмикронных частиц, которые вызывают развитие в порошке агломерационных процессов. При мокрому помолу возрастает доля частиц порошка, имеющих минимально возможный размер, т.е. достигается предел измельчения. В обоих случаях дальнейшее увеличение времени диспергирования является нецелесообразным.

На следующем этапе работы исследовано влияние тонкого измельчения на структуру кварцевого песка методами РФА, ИК-спектроскопии, ДСК. Рентгенофазовый анализ порошков кварца, подвергнутых сухому и тонкому помолу в течение 5, 10, 15, 30 и 60 минут, показал присутствие в образцах только кристаллического α -кварца. На рентгенограммах имеются основные дифракционные максимумы отражения, характерные для этой кристаллической фазы, аморфное гало отсутствует. Однако по мере увеличения времени измельчения для обеих серий образцов наблюдалось изменение интенсивности дифракционных максимумов. На рисунке 13 представлена зависимость интенсивности основного дифракционного максимума α -кварца ($d = 3,34 \text{ \AA}$) от времени помола.

В начале диспергирования имело место интенсивное увеличение удельной поверхности порошков, пропорционально которому увеличивалась доля отраженных рентгеновских лучей, и, как следствие, наблюдался рост интенсивности дифракции. Разрушение частиц кварца происходит по наиболее дефектным областям соединения монокристаллических блоков, поэтому уменьшение размера приводит к «масштабному» упрочнению частиц. В результате подводимой энергии становилось недостаточно для разрушения мелких частиц, доля которых по ходу диспергирования постоянно возрастает. В случае сухого помола образующиеся субмикронные частицы кварца распределялись по поверхности более крупных частиц, что вызывало рассеяние части энергии столкновений.

Однако даже если механическое воздействие не приводит образованию новой поверхности, возникающие ударно-сдвиговые нагрузки, вызывают деформирование кристаллической решетки измельчаемого вещества.

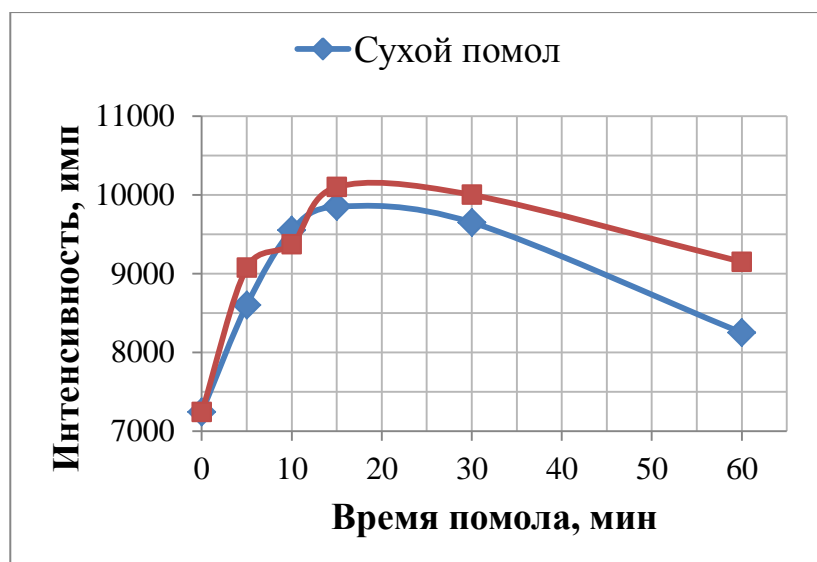


Рисунок 13. Зависимость интенсивности основного дифракционного максимума кварца от времени помола

Кварц относится к твердым и хрупким материалам, обладает сложным строением элементарной ячейки и высокой долей ковалентности химических связей. Известно, что при интенсивном механическом воздействии подобные кристаллы обладают склонностью к накоплению структурных дефектов вплоть до полной аморфизации структуры [100]. При этом вклад деформированной части кристаллической решетки кварца исключается из суммарной интенсивности дифракционных пиков.

При времени измельчения 15 – 30 мин вклад в дифракционную картину нарастающей удельной поверхности и доли аморфизированного кварца компенсируют друг друга, рост интенсивности максимумов прекращается. При дальнейшем увеличении времени помола

интенсивность диспергирования падает, но разупорядочение кристаллической решетки кварца продолжается, что вызывает превалирование вклада в дифракционную картину аморфизационных процессов и закономерное уменьшение интенсивности максимумов дифракции.

Снижение интенсивности дифракционных максимумов происходило без их заметного уширения, в связи с чем аморфизацию кварца нельзя связывать с уменьшением размеров монокристаллических блоков [103]. По всей вероятности, искажение кристаллической решетки начинается с поверхности частиц. По мере нарастания механического воздействия фронт аморфизации продвигается в глубину кварцевого зерна.

В случае мокрого помола снижение дифракционных максимумов происходило менее интенсивно, нежели при сухом помоле. Это указывает на меньшую степень аморфизации кварца в водной среде. Вероятно, это связано с меньшей энергией приобретаемой мелющими телами в водной среде, по сравнению с воздушной.

На ИК- спектрах кварцевого песка, подвергнутого сухому и мокрому помолу, присутствует набор полос поглощения, характерный для структуры низкотемпературного α -кварца (рис. 14 и 15, табл. 7).

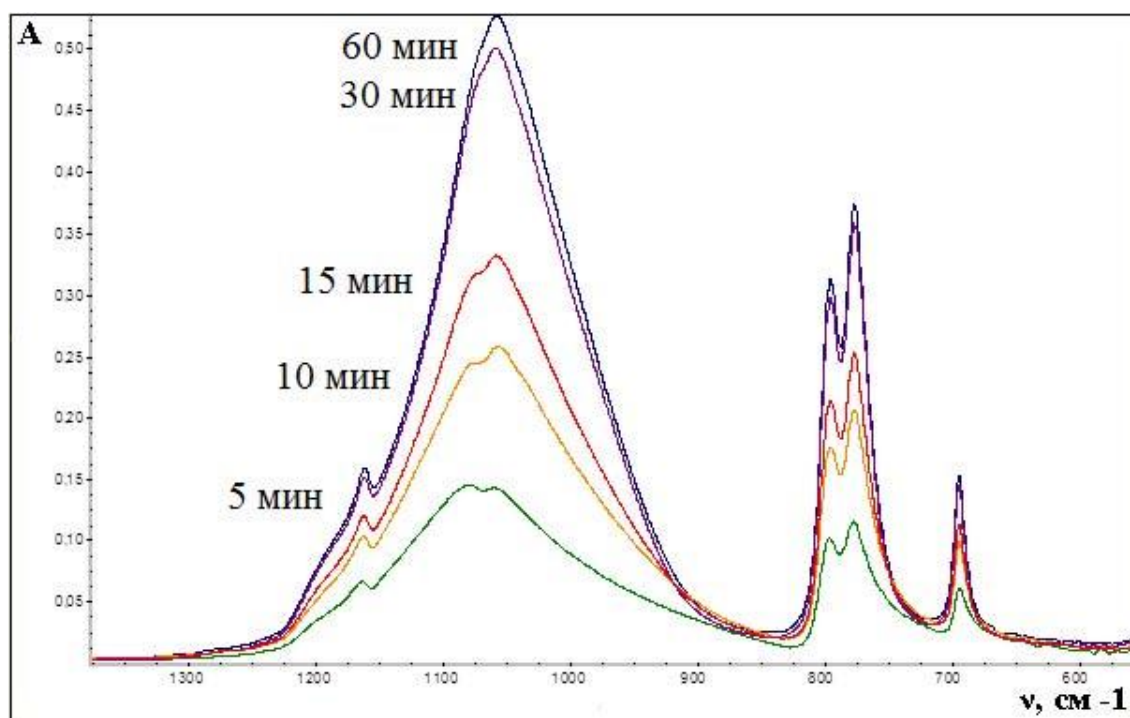


Рис. 14. ИК-спектры поглощения кварцевого песка, подвергнутого сухому помолу

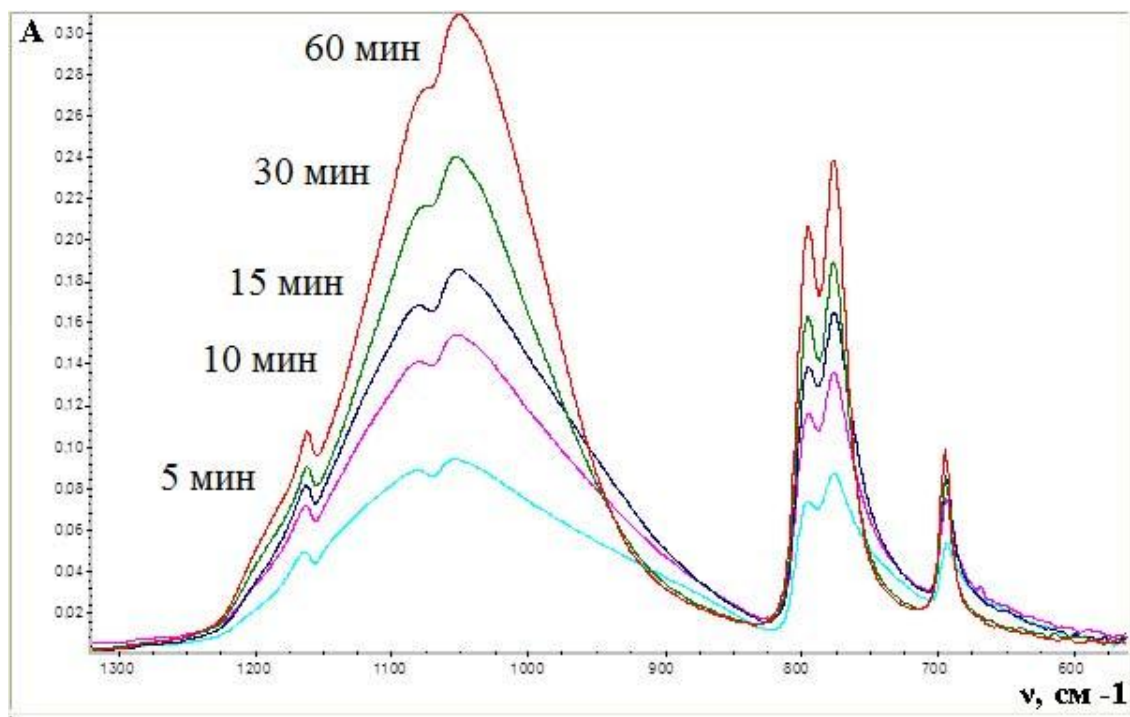


Рис. 15. ИК-спектры поглощения кварцевого песка, подвергнутого мокрому помолу

Таблица 7. Идентификация полос ИК-поглощения кварца [122, 123]

ν, cm^{-1}	Идентификация
1165	Ассиметричные колебания внешних Si-O связей
1080	Валентные колебания мостиковой связи O-Si-O в тетраэдре с 4 мостиковыми атомами кислорода (Q_4)
1060	Валентные колебания мостиковой связи O-Si-O в тетраэдре с 3 мостиковыми атомами кислорода (Q_3)
795	Валентные симметричные колебания связи Si-O-Si в каркасной структуре
778	
695	Деформационные колебания угла Si-O-Si в каркасной структуре

По мере увеличения времени диспергирования наблюдается рост интенсивности полос поглощения, что связано с увеличением поверхности материала, взаимодействующей с излучением. Помимо этого на ИК-спектрах имеет место постепенное изменение соотношения максимумов валентных колебаний связей O – Si – O кремний-кислородных тетраэдров в области 1060 и 1080 cm^{-1} . Максимум, соответствующий колебаниям связи в структуре Q_3 , постепенно увеличивается, и начинает превалировать над максимумом, соответствующим колебаниям связи в структуре Q_4 (содержащей 3 и 4 мостиковых атома кислорода соответственно). Это говорит о возрастании доли тетраэдров с одной разорванной связью «кремний – кислород». О том же свидетельствует более четкое проявление полосы поглощения в области 1165 cm^{-1} , соответствующей колебаниям внешних Si - O связей,

расположенных на поверхности кварцевых зерен. В случае сухого измельчения кварца имеет место более интенсивное нарастание полосы поглощения 1060 см^{-1} , чем в случае мокрого измельчения. Так как величина удельной поверхности порошков при сухом и мокром диспергировании имеет близкое значение, данный эффект связан прежде всего с большей концентрацией дефектов в подповерхностных слоях кристаллической решетки кварца, подвергнутому сухому помолу.

Снижение доли кристаллического кварца в образцах кварцевого песка, подвергнутых диспергированию, подтверждается данными ДСК. Известно, что при 573°C имеет место фазовый переход α -кварц \rightarrow β -кварц. В районе этой температуры другие формы SiO_2 (кристаллические или аморфные) не претерпевают каких-либо структурных перестроек. Поэтому изменение величины теплового эффекта при данной температуре является структурочувствительной характеристикой и может служить количественной оценкой процесса аморфизации [103]. В противоположность этому, конкурирующее влияние на интенсивность дифракционных линий величины удельной поверхности порошка и доли аморфизированного кварца, делает рентгенофазовый анализ некорректным для количественной оценки процесса аморфизации.

На рисунке 16 представлен тепловой эффект при 573°C для исходного и измельченного кварцевого песка.

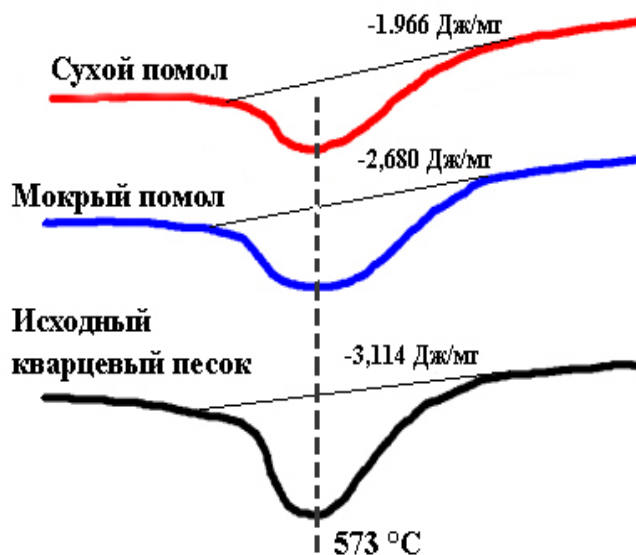


Рис. 16. Эндотермический эффект, соответствующий фазовому переходу α -кварц \rightarrow β -кварц

Величина эндотермического эффекта в случае исходного кварцевого песка максимальна (принята за 100 % кристаллического кварца). После мокрого помола в течение 60 минут тепловой эффект (и, соответственно, доля кристаллической фазы) снижается до 92 %, после сухого – до 63 %.

Таким образом, данные, полученные с помощью различных методов исследования, полностью согласуются друг с другом. Поэтому с уверенностью можно утверждать, что в процессе помола имеет место не только увеличение дисперсности порошка кварца, но и происходят его частичная поверхностная аморфизация. Среда измельчения оказывает решающее влияние на механизм разрушения частиц, что приводит к различной степени разупорядочивания кристаллической решетки кварца в процессе диспергирования. Высокая энергия столкновений при сухом способе помола обуславливает более интенсивную аморфизацию порошка кварца. При сухом помоле в течение 60 минут около 40 масс. % кварца переходит в аморфизированное состояние, при мокром – около 10%.

Выводы по главе 3

1. Определены гранулометрические и структурные характеристики природного кварцевого песка, подвергнутого тонкому измельчению в энергонасыщенном помольном агрегате (планетарная мельница).
2. Выявлены особенности кинетики диспергирования песка в зависимости от среды измельчения. Показано, что эффективность измельчения снижается при достижении удельной поверхности материала $13000 \text{ см}^2/\text{г}$ (метод воздухопроницаемости) или $35000 \text{ см}^2/\text{г}$ (метод лазерной гранулометрии). Анализ экспериментальных данных позволил заключить, что замедление диспергирования при сухом помоле обусловлено увеличением доли субмикронной фракции, концентрирующейся на поверхности зерен кварца и вызывающей развитие агломерационных процессов. В водной среде замедление процесса диспергирования обусловлено увеличением доли зерен, достигших предела измельчения по механизму раскалывания зерна в местах соединения монокристаллических блоков.
3. Показано, что в процессе измельчения песка подводимая механическая энергия мелющих тел затрачивается не только на образование новой поверхности, но и на структурные изменения кристаллов кварца. Ударно-сдвиговые нагрузки вызывают поверхностную аморфизацию кварцевых зерен. Частичная аморфизация зерен α -кварца подтверждена экспериментальными результатами рентгенофазового анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, ИК-спектроскопии.
4. Установлено, что среда измельчения оказывает влияние на степень разупорядочивания кристаллической решетки α -кварца: при сухом помоле в течение 60 мин аморфизируется около 40 масс. % α -кварца; при мокром – около 10 масс.% α -кварца. Это обусловлено как разницей энергии столкновения мелющих тел с измельчаемым

материалом в воздушной и водной средах, так и преимущественным расходом энергии столкновения в водной среде на образование новой поверхности.

5. Оптимизированы режимы диспергирования кварцевого песка в энергонасыщенных помольных агрегатах в зависимости от времени и среды измельчения.

Глава 4. Исследование механохимической активации бинарных смесей «песок – сода» и «песок – мел»

Бинарные системы « $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ » и « $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$ » являются основой большинства силикатных стекол. В настоящем разделе работы представлены результаты изучения особенностей взаимодействия компонентов в этих системах после механоактивации.

Бинарные смеси содержали 62 масс. % песка и 38 масс. % карбоната натрия или кальция. Активацию проводили по сухому способу, так как в этом случае достигаемая степень аморфизации кварца (а, значит, и его химическая активность) оказалась выше, чем при мокром помоле.

Неактивированные смеси готовили посредством тщательного перемешивания кварцевого песка с карбонатом в фарфоровой ступке. Исходный песок предварительно просеивали через сито № 05. Карбонат натрия представлял собой гранулированный материал, размеры частиц которого колебались в пределах 0,1 – 1,2 мм; карбонат кальция – пудру с размером частиц 0,05 – 0,1 мм.

Карбонаты кальция и натрия отличаются низкой твердостью – около 3 по шкале Мооса. Во избежание преждевременной агломерации порошков при помоле в течение первых 30 мин измельчали только кварцевый песок, затем в барабан добавляли соответствующий карбонат и продолжали измельчение до истечения 60 мин. Активированные порошки имели удельную поверхность: смесь « $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ » – 11500 $\text{см}^2/\text{г}$; смесь « $\text{SiO}_2 - \text{CaCO}_3$ » – 12000 $\text{см}^2/\text{г}$ (метод воздухопроницаемости).

Неактивированные и активированные смеси изучали методами ДТА в интервале температур от комнатной до 1000 °С, и термической обработки при температурах, соответствующих тепловым эффектам, с последующим определением фазового состава образцов.

Смесь «песок – сода»

На рисунках 17 и 18 представлены кривые ДТА и DTG неактивированной и активированной смеси, соответственно. На кривой ДТА неактивированной смеси имеются 3 эндотермических минимума. Пик с максимумом при 120 °С соответствует процессу удаления воды, пик при 575 °С – фазовому переходу α -кварц \rightarrow β -кварц. Эффект с максимумом при 860 °С, сопровождающийся интенсивной потерей массы – плавлению карбоната натрия ($t_{\text{пл}} = 853$ °С) и его химическому взаимодействию с SiO_2 .

В активированной смеси последовательность превращений имеет более сложный характер. Помимо эндоэффектов, соответствующих потерям воды и фазовому переходу α -кварц \rightarrow β -кварц, имеет место еще 2 эндотермических минимума при 610 и 790 °С, сопровождающиеся потерями массы, что указывает на химические взаимодействия в системе. Вероятно, эндоэффект при 500 –

660 °С соответствует реакции карбоната натрия с аморфизированной частью кварцевого песка, имеющей более высокую химическую активность по сравнению с кристаллическим SiO_2 .

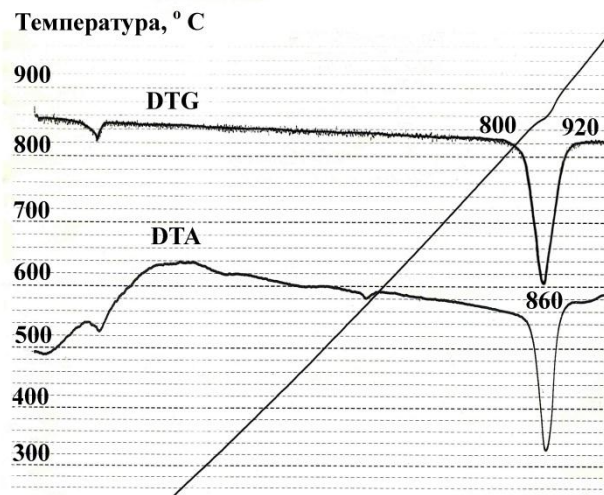
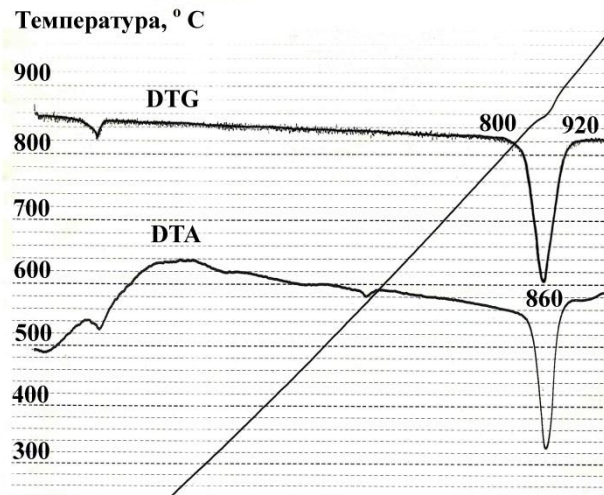


Рис. 17. Термограммы (DTA) и кривые потери массы (DTG) неактивированной смеси $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3$

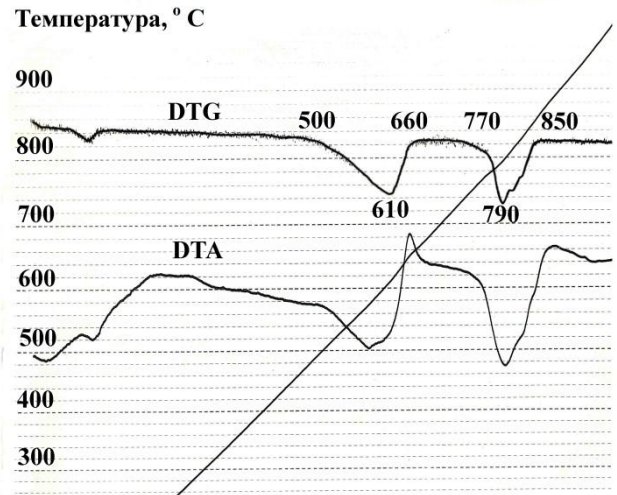
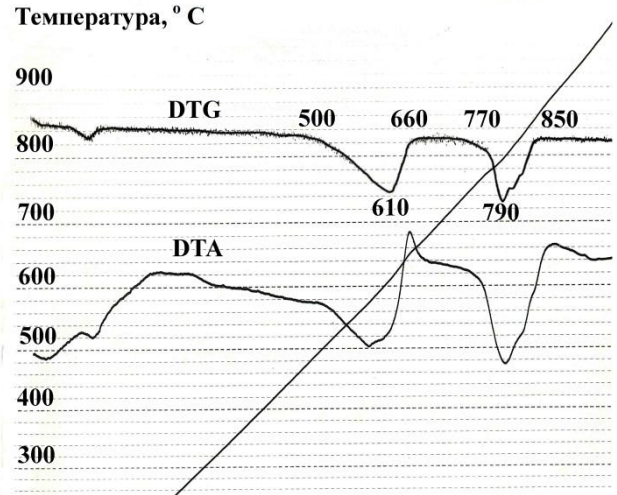


Рис. 18. Термограммы (DTA) и кривые потери массы (DTG) активированной смеси $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3$

По данным DTG, во взаимодействие с SiO_2 вступает около 50 % Na_2CO_3 . Термическая обработка смеси при температурах от 500 до 1000 °С (табл. 8) показала, что химические реакции в активированной смеси протекают в твердой фазе вплоть до 800 °С. Известно [124], что плавление наиболее легкоплавкой эвтектики (74,9 мол.% SiO_2) в системе « $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ » имеет место при 800 °С. В активированной смеси обильное образование жидкой фазы происходит в интервале температур 800 – 850 °С. Этот процесс сопровождается завершением химического превращения карбоната натрия. По результатам РФА (рис. 19) основным продуктом реакций во всем интервале химического взаимодействия является дисиликат натрия, который и образует с остаточным свободным кварцем эвтектику при 800 °С.

Таблица 8. Визуальная оценка состояния бинарной смеси «песок – сода» после термообработки

Температура, °С	Неактивированная смесь	Активированная смесь
500	Без усадки, сыпучая	Без усадки, сыпучая
600	Без усадки, сыпучая	Небольшая усадка, сыпучая
650	Без усадки, сыпучая	Усадка, рыхлый спек
700	Без усадки, сыпучая	Усадка, рыхлый спек
800	Небольшое уплотнение порошка	Уплотненный спек
850	Плотный спек, хорошо различимы зерна компонентов	Активное образование жидкой фазы, вспучивание
900	Активное образование жидкой фазы, много пузырей, видны непрореагировавшие зерна карбоната натрия и кварца, большое количество твердой фазы на дне тигля.	Непрозрачная стекловидная фаза, много пузырей
1000	Стекловидная фаза с пузырьками и непроваром, большое количество непровара на дне тигля.	Прозрачное стекло, пузыри

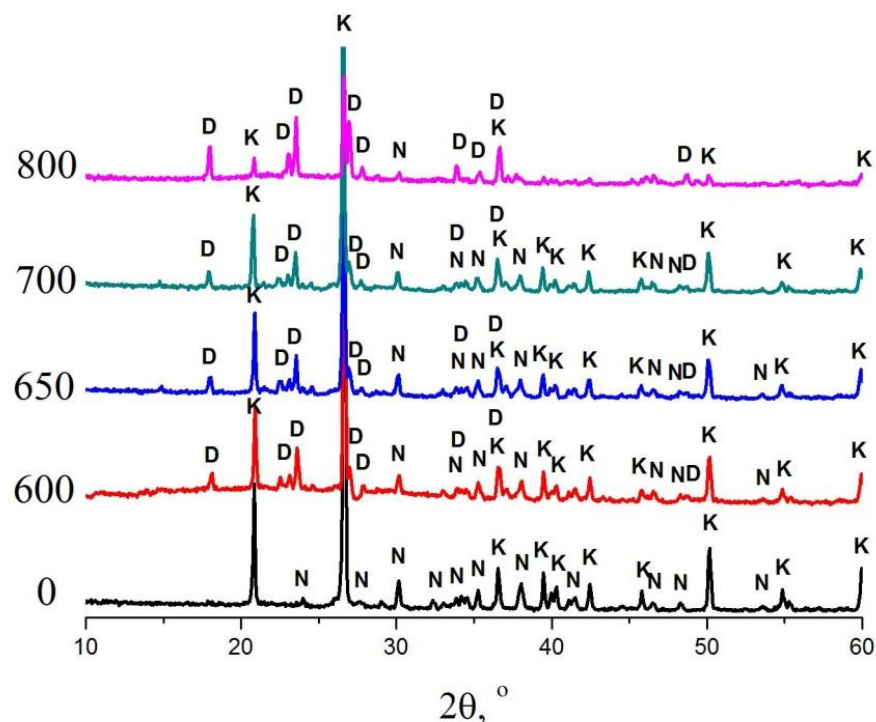


Рис. 19. Рентгенограммы активированной смеси «песок – сода», где К – кварц, N – карбонат натрия, D – дисиликат натрия

При 900 °С на рентгенограмме активированной шихты фиксируется аморфное гало и небольшой рефлекс главного пика кварца (3,34 Å). При 1000 °С расплав становится

полностью рентгеноаморфным, что говорит о завершении химического взаимодействия и растворения остаточного кварца.

В неактивированной смеси интенсивное химическое взаимодействие между карбонатом натрия и кварцем начинается при температуре на 300 °С выше, чем в активированной смеси. По данным РФА (рис. 20) продуктом реакции является метасиликат натрия, заметное количество которого накапливается в системе в интервале температур 850 – 900 °С. Выделившийся Na_2SiO_3 и часть SiO_2 образует первичный силикатный расплав. Однако при 900 °С в шихте остается большое количество непрореагировавшего кварца. При дальнейшем повышении температуры до 1000 °С в системе фиксируется образование дисиликата натрия.

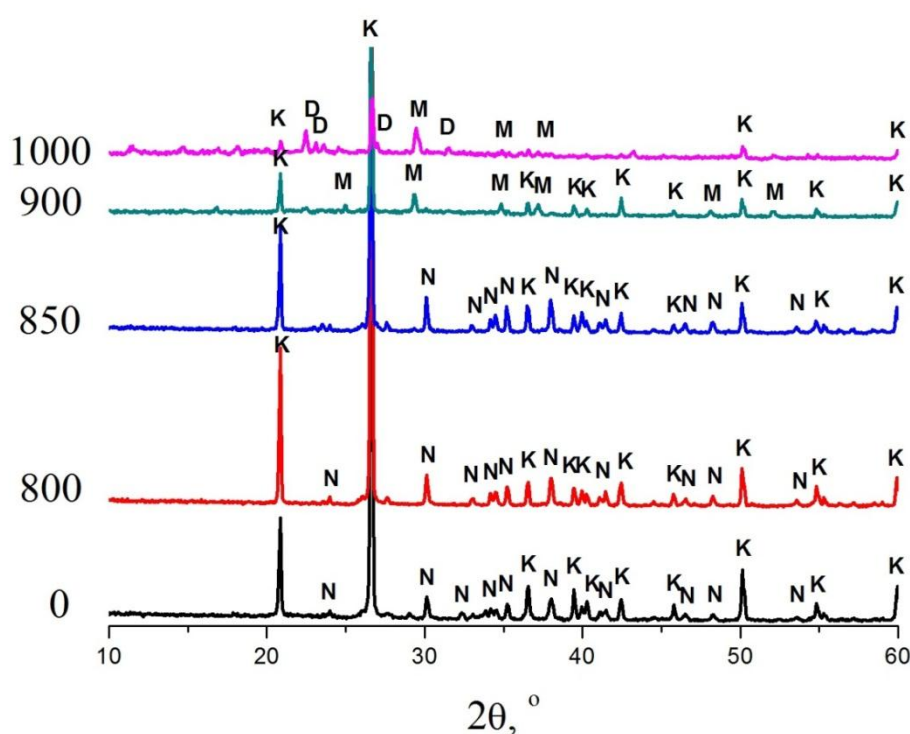


Рис. 20. Рентгенограммы неактивированной смеси «песок – сода», где К – кварц, N – карбонат натрия, М – метасиликат натрия, D – дисиликат натрия

Раннее завершение физико-химических процессов в активированной смеси по сравнению с неактивированной является следствием ряда взаимосвязанных причин:

1. В процессе тонкого помола происходит увеличение реакционной активности сырьевых материалов, а снижение размера зерен соды и кварцевого песка обеспечивает большую площадь контакта при взаимодействии и меньшую толщину слоя продуктов реакции. Поэтому до появления силикатного расплава около 35 % SiO_2 оказывается химически связанным в силикатные соединения.

2. Выделившийся $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ обильно образует с избыточным кварцем эвтектический силикатный расплав, благодаря чему остекловывание смеси происходит уже при 800°C .
3. При измельчении внутри помольного барабана создаются благоприятные условия для перемешивания компонентов смеси на макро- и микроуровне, что обеспечивает равномерное распределение продуктов реакций ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) и, соответственно, первичного расплава в смеси.

Таким образом, более раннее образование силикатного расплава, малый размер зерен кварца и равномерное его распределение в первичном расплаве создают благоприятные условия для растворения его непрореагировавшей части. Тонкое измельчение смеси «песок – сода» вызывает увеличение химической активности входящих в ее состав компонентов, что приводит к образованию более высококремнеземистого соединения – дисиликата натрия при взаимодействии между SiO_2 и Na_2CO_3 , а так же к смещению интервалов силикато- и стеклообразования в низкотемпературную область по сравнению с неактивированной смесью на 250°C .

Смесь «песок – мел»

На термограммах неактивированной и активированной смеси «песок – мел» (рис. 21 и 22) присутствуют два эндоэффекта. Первый (при 575°C) соответствует фазовому переходу α -кварц \rightarrow β -кварц. Второй эндоэффект в интервале $740 - 980^\circ\text{C}$, сопровождающийся потерями массы, обусловлен разложением CaCO_3 и химическим взаимодействием высвобождающегося оксида кальция CaO с кремнеземом SiO_2 . В случае активированной смеси второй эндоэффект имеет два экстремума при 880 и 910°C , в случае неактивированной смеси – только один при 920°C . Это указывает на более сложный характер химического взаимодействия в активированной смеси по сравнению с неактивированной.

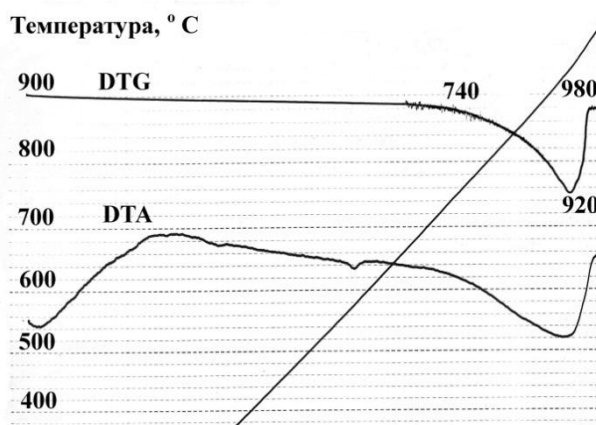


Рис. 21. Термограммы (DTA) и кривые потери массы (DTG) неактивированной смеси «песок – мел»

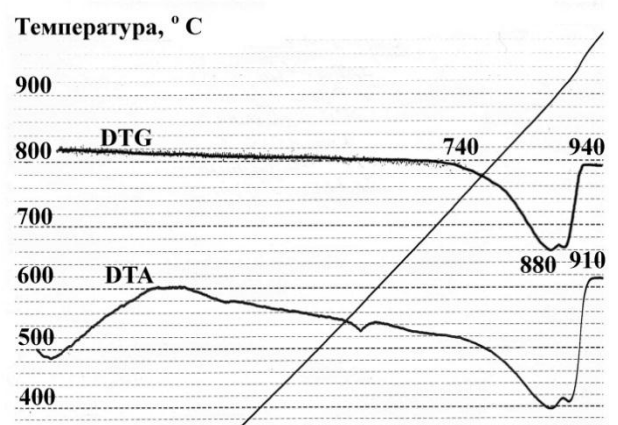


Рис. 22. Термограммы (DTA) и кривые потери массы (DTG) активированной смеси «песок – мел»

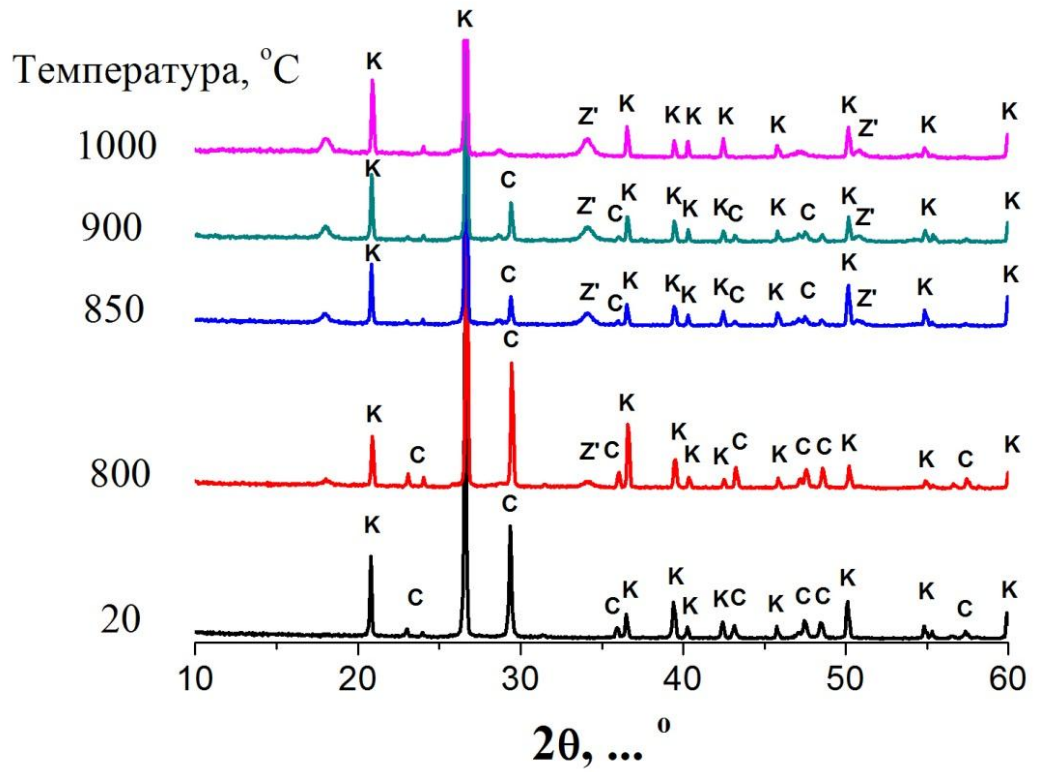


Рис. 23. Рентгенограммы неактивированной смеси «песок – мел», где К – кварц, С – CaCO_3 , Z' – высокодефектный Ca_2SiO_4

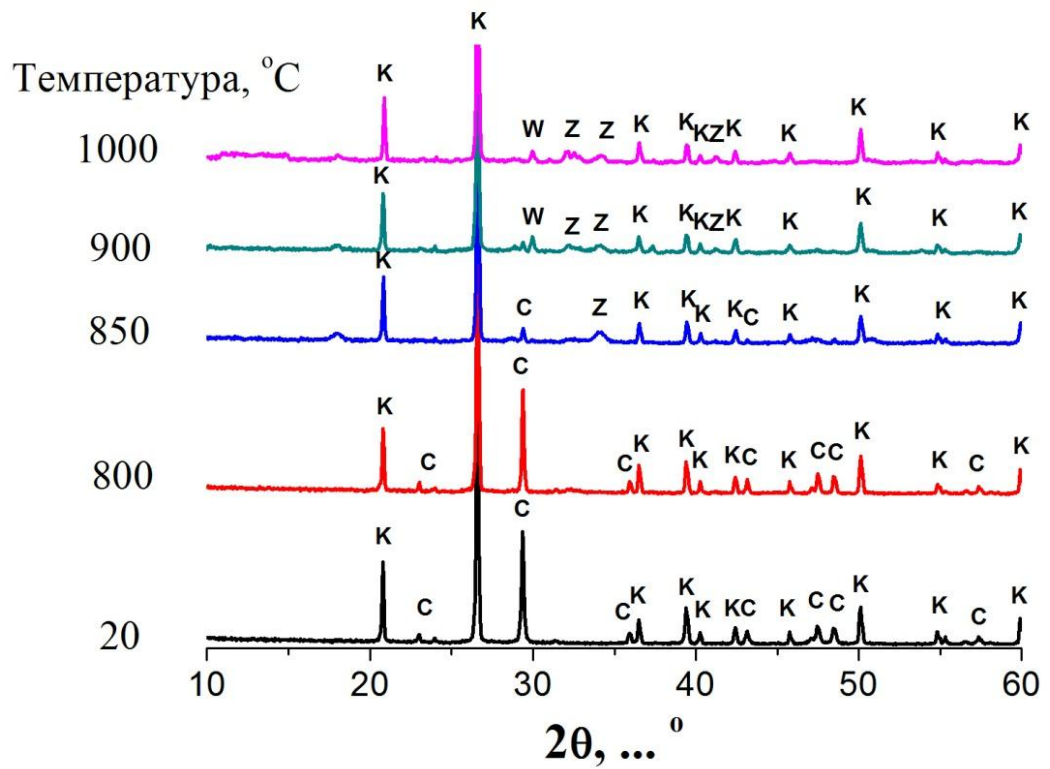


Рис. 24. Рентгенограммы активированной смеси «песок – мел», где К – кварц, С – CaCO_3 , Z – Ca_2SiO_4 , W – CaSiO_3

Рентгенофазовый анализ образцов, подвергнутых политермической обработке (рис. 23 и 24), показывает, что в неактивированной смеси продуктом взаимодействия является Ca_2SiO_3 , имеющий высокодефектную кристаллическую структуру. В активированной смеси сначала образуется высокодефектный Ca_2SiO_3 , структура которого при температуре выше $850\text{ }^\circ\text{C}$ постепенно становится более упорядоченной. При $900 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$ на рентгенограмме активированной смеси фиксируется появление высококремнеземистой фазы – CaSiO_3 .

Таким образом, механическая активация смеси «песок – мел» приводит к некоторому смещению температурного интервала химического взаимодействия карбоната кальция с кварцем в сторону меньших температур. Особенностью фазовых превращений в этой смеси является выделение в процессе силикатообразования наряду с двухкальциевым силикатом более кремнеземистого соединения – метасиликата кальция (волластонита) CaSiO_3 . Объяснением данному факту является увеличение площади контакта и химической активности компонентов смеси в ходе ее тонкого измельчения в энергонапряженном агрегате.

Выводы по главе 4

1. Определено влияние механической активации на процессы взаимодействия компонентов в бинарных смесях «песок – сода» и «песок – мел» в температурном интервале $20 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$.
2. Установлено, что в температурном диапазоне силикатообразования в механоактивированных смесях химическое взаимодействие и фазовые превращения проходят более интенсивно и полно по сравнению с неактивированными смесями. Об этом свидетельствует смещение температурных интервалов данных процессов в сторону меньших температур и образование более высококремнеземистых соединений при взаимодействии SiO_2 с соответствующим карбонатом.
3. Механическая активация оказывает более значимое влияние на взаимодействие компонентов в смеси «песок – сода» по сравнению со смесью «песок – мел». По-видимому, это обусловлено более высокой химической активностью карбоната натрия по сравнению с карбонатом кальция. Тем не менее, основное направление интенсификации процессов при воздействии механоактивации сохраняется в обоих случаях.

Глава 5. Исследование процесса стекловарения механоактивированной натрийкальцийсиликатной шихты и стекол на ее основе

Натрийкальцийсиликатная система лежит в основе получения крупнотоннажных видов стекол – листового, тарного, сортового и др. На современном этапе промышленные стекла получают из традиционной сыпучей шихты. С целью снижения себестоимости продукции производители увеличивают удельный съем стекломассы с 1 м^2 площади печи, что приводит к сокращению длительности варки, снижению однородности стекломассы, потерям при формовании и возрастанию процента брака в готовой продукции.

Механическая активация стекольных шихт, являясь интенсифицирующим фактором, может существенно ускорить процесс формирования гомогенного силикатного расплава и без ущерба для качества увеличить производительность технологических линий и повысить эксплуатационные показатели стеклоизделий.

5.1 Влияние механохимической активации шихты на варку натрийкальцийсиликатных стекол

Настоящий раздел работы посвящен выявлению закономерностей влияния механической активации шихты на физико-химические процессы, происходящие при варке натрийкальцийсиликатного стекла. В качестве объекта исследования было выбрано натрийкальций-силикатное стекло, по составу близкое к листовому стеклу, содержащее 73,8 масс. % SiO_2 , 14,4 масс. % Na_2O и 11,5 масс. % CaO .

Неактивированную шихту готовили путем тщательного перемешивания кварцевого песка, карбоната натрия и карбоната кальция в фарфоровой ступке. Карбонат натрия представлял собой гранулированный материал с размерами частиц от 0,1 до 1,2 мм; карбонат кальция – пудру с размером частиц 0,05 – 0,1 мм. Исходный кварцевый песок предварительно просеивали через сито № 05.

Механическую активацию проводили по сухому и мокрому способу. При сухом помоле во избежание преждевременной агломерации порошков в течение первых 30 мин измельчали только кварцевый песок, затем в барабан добавляли смесь карбонатов и продолжали измельчение до истечения 60 мин. Суспензию, полученную после мокрого помола шихты, высушивали при $60 \text{ }^\circ\text{C}$. После активации сухим способом удельная поверхность шихты составляла $11000 \text{ см}^2/\text{г}$, мокрым – $11500 \text{ см}^2/\text{г}$ (метод воздухопроницаемости). Микроскопическое исследование полученной шихты показало, что размер зерен сырьевых компонентов не превышает 15 мкм, основную фракцию составляют частицы диаметром около 2 мкм.

Неактивированная и активированные шихты были подвергнуты DTA в интервале температур от комнатной до 1000 °С (рис. 25 – 27), а также термообработке (табл. 9 и 10), с последующим определением фазового состава образцов (рис. 28 – 30).

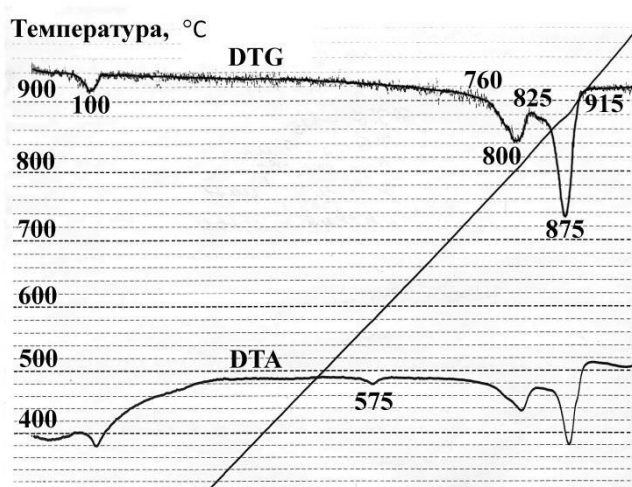


Рис. 25. Термограмма (DTA) и кривая потери массы (DTG) неактивированной натрийкальцийсиликатной шихты

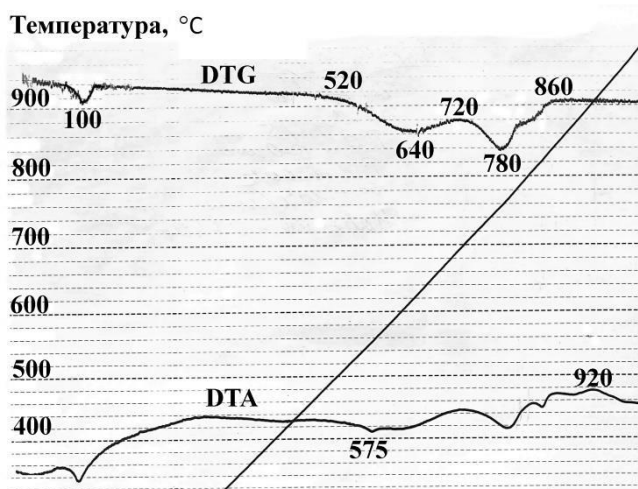


Рис. 26. Термограмма (DTA) и кривая потери массы (DTG) активированной сухим помолом натрийкальцийсиликатной шихты

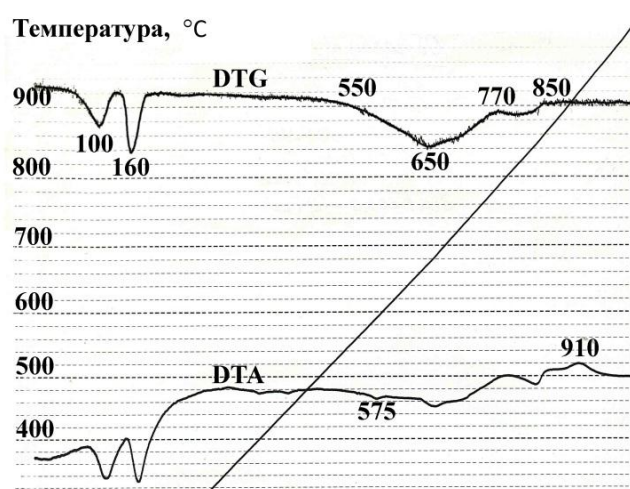


Рис. 27. Термограмма (DTA) и кривая потери массы (DTG) активированной мокрым помолом натрийкальцийсиликатной шихты

Таблица 9. Внешний вид натрийкальцийсиликатных шихт после политермической обработки
















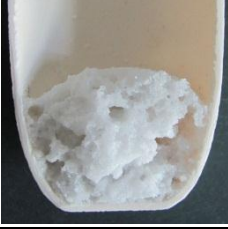





Температура, °С	Неактивированная шихта	Активированная сухим помолом шихта	Активированная мокрым помолом шихта
675			
725			
800			
900			
950			
1000			
1100			

Таблица 10. Визуальная оценка состояния натрийкальцийсиликатных шихт после политермической обработки

Температура, °С	Неактивированная шихта	Активированная сухим помолом шихта	Активированная мокрым помолом шихта
675	Сыпучая, различимы отдельные зерна компонентов	Рыхлый спек, усадка	Рыхлый спек, усадка
725	Сыпучая, различимы отдельные зерна компонентов	Рыхлый спек, усадка	Рыхлый спек, усадка
800	Рыхлый спек, различимы отдельные зерна компонентов	Плотный спек, усадка	Плотный спек, усадка
900	Плотный спек	Плотный спек, усадка	Плотный спек, усадка
950	Плотный спек	Образование расплава, усадка	Образование расплава, усадка
1000	Образование расплава	Непрозрачный расплав	Непрозрачный расплав
1100	Расплав с большим количеством непровара и газовых пузырей	Расплав с большим количеством газовых пузырей	Непрозрачный расплав с большим количеством газовых пузырей
1200	Расплав с непроваром и большим количеством газовых пузырей	Расплав с большим количеством газовых пузырей	Расплав с большим количеством газовых пузырей
1300	Расплав с некоторым количеством непровара и газовых пузырей	Расплав с большим количеством газовых пузырей	Расплав с большим количеством газовых пузырей
1400	Расплав с некоторым количеством газовых пузырей	Расплав с некоторым количеством газовых пузырей	Расплав с некоторым количеством газовых пузырей
1500	Расплав с некоторым количеством газовых пузырей	Осветленный расплав	Расплав с небольшим количеством газовых пузырей

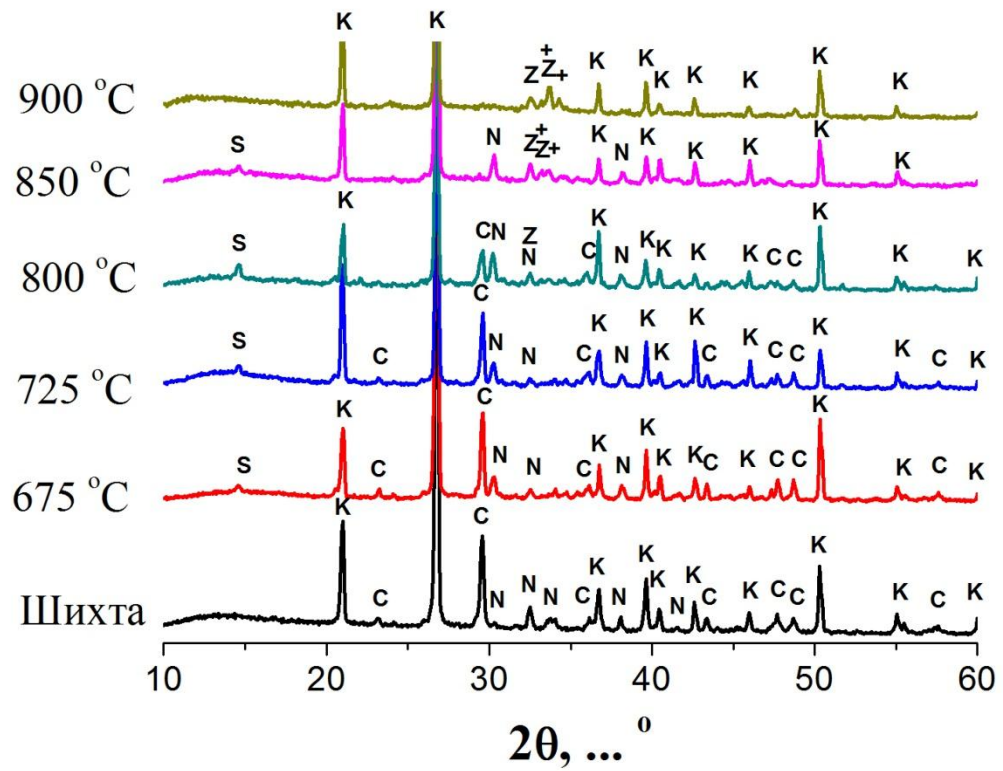


Рис. 28. Рентгенограммы неактивированной шихты, где К – кварц, С – CaCO_3 , N – Na_2CO_3 , S – смесь двойных карбонатов натрия-кальция, Z – Ca_2SiO_4 , + – $\text{Na}_2\text{CaSi}_3\text{O}_8$

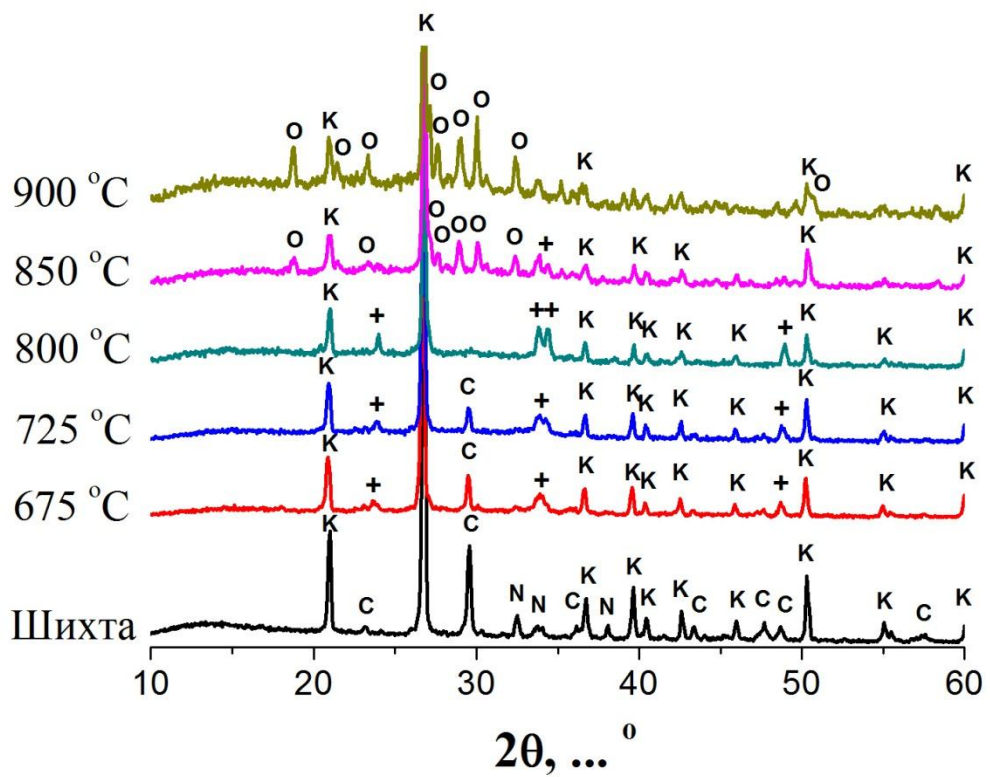


Рис. 28. Рентгенограммы активированной сухим помолом шихты, где К – кварц, С – CaCO_3 , N – Na_2CO_3 , + – $\text{Na}_2\text{CaSi}_3\text{O}_8$, O – $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_8$

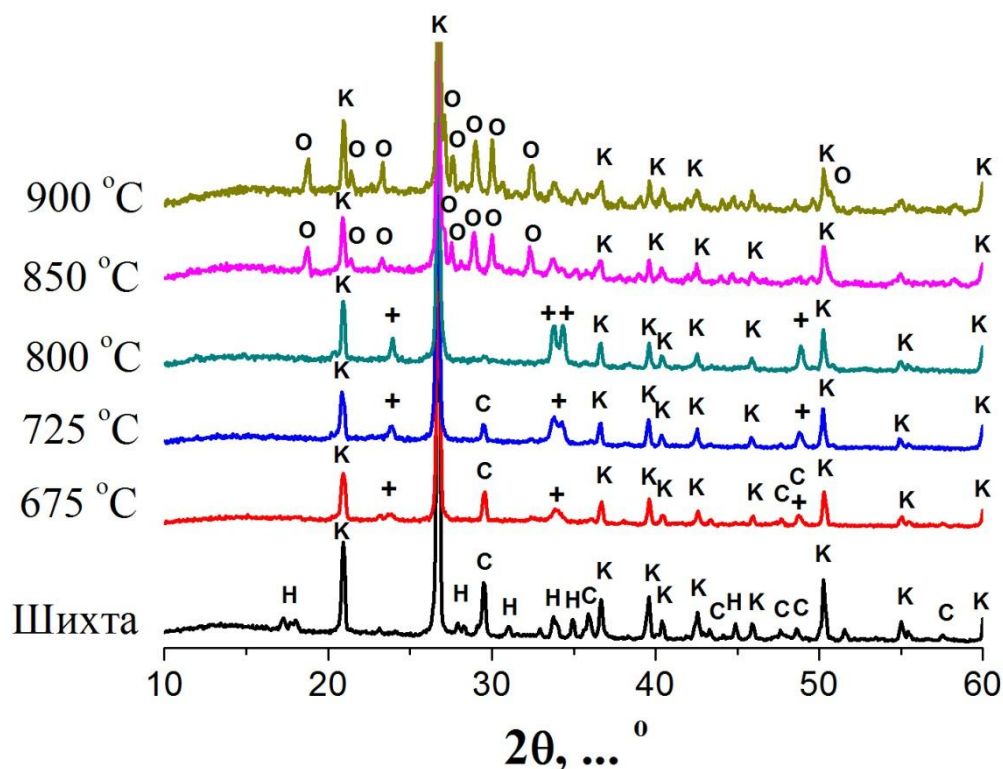


Рис. 28. Рентгенограммы активированной мокрым помолом шихты, где К – кварц, С – CaCO_3 , Н – $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, + – $\text{Na}_2\text{CaSi}_3\text{O}_8$, О – $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_8$

Анализ фазовых превращений в шихтах показал, что в случае мокрого помола начало взаимодействия наблюдается уже на стадии подготовки шихты (измельчение). В этом случае в диспергированной шихте наряду с исходными компонентами обнаружен двуводный двойной карбонат натрия–кальция. Очевидно, его образованию способствует частичное растворение соды в жидкой фазе во время измельчения. Процесс взаимодействия карбонатов не происходит полностью – в шихте обнаружены и индивидуальные карбонаты натрия и кальция, однако в меньшем количестве, чем в других шихтах.

При нагревании шихт при температуре около $100\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается удаление физически связанной воды – на термограммах присутствует эндоэффект, сопровождающийся потерями массы образцов. В шихте, подвергнутой мокрому помолу, проходит удаление химически связанной воды (эндоэффект при $150\text{--}170\text{ }^\circ\text{C}$).

При температуре $575\text{ }^\circ\text{C}$ на термограммах шихт фиксируется эндоэффект, обусловленный фазовым переходом α -кварц $\rightarrow\beta$ -кварц. Однако к этому моменту в активированных шихтах уже начинается химическое взаимодействие между карбонатами и кварцевым песком. Процесс силикатообразования в активированных шихтах имеет аналогичный характер, но значительно отличается от силикатообразования в неактивированной шихте.

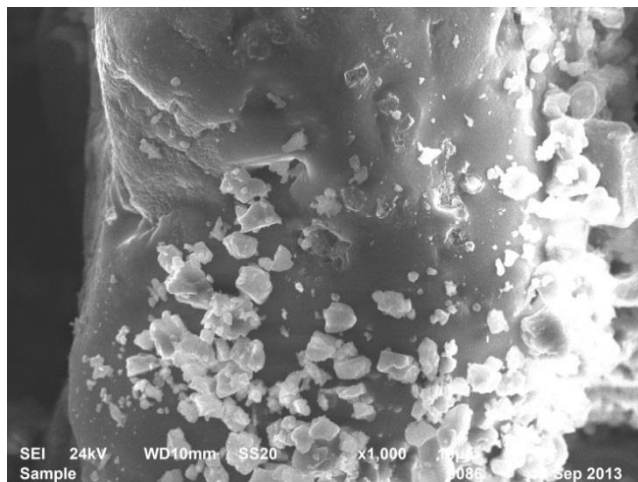
В активированных шихтах силикатообразование проходит в 3 стадии. На первой (520 – 725 °С) взаимодействие с образованием $\text{Na}_2\text{CaSi}_3\text{O}_8$ происходит в твердой фазе и сопровождается удалением около 50 % летучих компонентов, главным образом CO_2 . Наиболее легкоплавкая эвтектика в высококремнеземистой области системы « $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ » имеет температуру плавления 725 °С [13], при этой температуре наблюдается образование первичного расплава. При этом образование $\text{Na}_2\text{CaSi}_3\text{O}_8$ продолжается, на рентгенограммах четко проявляются соответствующие рефлексy. На второй стадии (725 – 800 °С) удаляется около 40 % летучих компонентов (CO_2).

На кривых DTA и DTG шихты, измельченной по сухому способу, в интервале 520 – 800 °С имеется два эндотермических минимума при 640 и 780 °С. Вероятно, сначала во взаимодействие с карбонатами вступает аморфизированная часть кварца, затем – основная кристаллическая составляющая. В то же время на кривых DTA и DTG шихты, измельченной мокрым способом, присутствует только один эндотермический эффект при 650 °С. Это может быть связано с лучшей гомогенизацией шихты вследствие растворения карбоната натрия, с образованием в процессе диспергирования и сушки двойного карбоната, а также развития коагуляционных контактов между частицами сырьевых компонентов.

На третьей стадии в интервале температур 800 – 860 °С в активированных шихтах полностью завершается процесс удаления летучих компонентов и наблюдается активное образование жидкой фазы. Однако первичный расплав далек от равновесного состояния, в нем присутствует значительное количество мелкодисперсного кристаллического SiO_2 , что в совокупности способствует кристаллизации высококальциевой фазы $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_8$. На термограммах эффект кристаллизации девитрита располагается в области 850 – 950 °С. При 1000 °С девитрит становится основной кристаллической фазой.

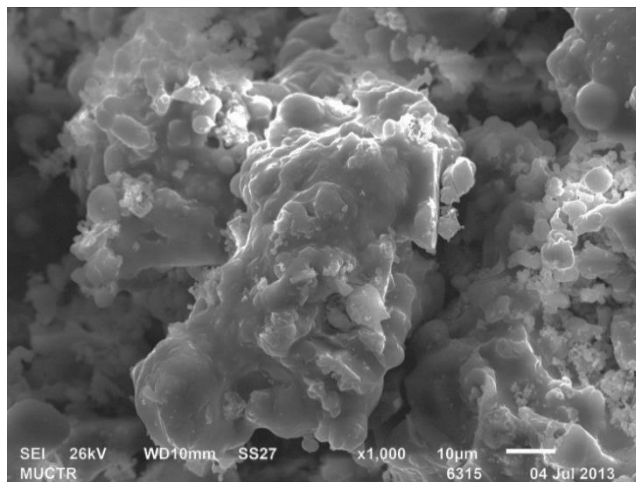
В неактивированной шихте температура начала химического взаимодействия между компонентами смещена в сторону больших температур на 200 °С. Процесс силикатообразования проходит в 2 стадии. На первой стадии в интервале 760 – 825 °С химические реакции локализуются в местах контакта зерен сырьевых компонентов. Площадь соприкосновения компонентов мала, выход продуктов реакции незначительный, потери массы составляют всего 10 %. Различия в характере взаимодействия между компонентами активированной и неактивированной шихт видны на микрофотографиях (рис. 29 и 30). На поверхности кварцевого зерна из неактивированной шихты, подвергнутой термообработке при 800 °С, отчетливо заметны места контакта с карбонатами, представляющие собой каверны, а также «припеченные» частицы карбонатов. Заметно, что взаимодействие распространилось на небольшую глубину, и зерно кварца не утратило своей геометрической

формы. В то же время активированная шихта после термообработки при 800 °С представляет собой остеклованную спеченную массу, в которой невозможно выделить зерна отдельных компонентов.



×1000

Рис. 29. Кварцевое зерно из неактивированной шихты, подвергнутой термообработке при 800 °С



×1000

Рис. 30. Шихта, активированная сухим помолом, после термообработки при 800 °С

На второй стадии в интервале 835 – 915 °С в неактивированной шихте происходит плавление соды и двойных карбонатов и интенсифицируется химическое взаимодействие с образованием силикатов Ca_2SiO_4 , и $\text{Na}_2\text{CaSi}_3\text{O}_8$. При температуре 1000 °С и выше наблюдается обильное образование силикатного расплава.

Шихта, подвергнутая сухому помолу, при 1100 °С образует рентгеноаморфный расплав. Завершение стеклообразования в шихте мокрого помола наступает при 1150 °С. Неактивированная шихта при 1100 °С представляет собой непрозрачную остеклованную массу с большим количеством твердой фазы, полное растворение которой наблюдается при температурах не ниже 1300 °С.

Кинетика силикато- и стеклообразования иллюстрируется зависимостью интенсивности основного дифракционного максимума от температуры (рис. 31). В случае активированных шихт с увеличением температуры интенсивность рефлекса при 3,34 Å убывает, начиная с 600 °С. Окончательное растворение кварца достигается при 1100 °С. В случае шихты, активированной мокрым помолом, имеет место небольшое отставание (на 50 °С) стадии стеклообразования по сравнению с шихтой, измельченной по сухому способу. Это может быть связано с большей степенью аморфизации и дефектности кварца, приобретаемой его зернами в процессе сухого помола.

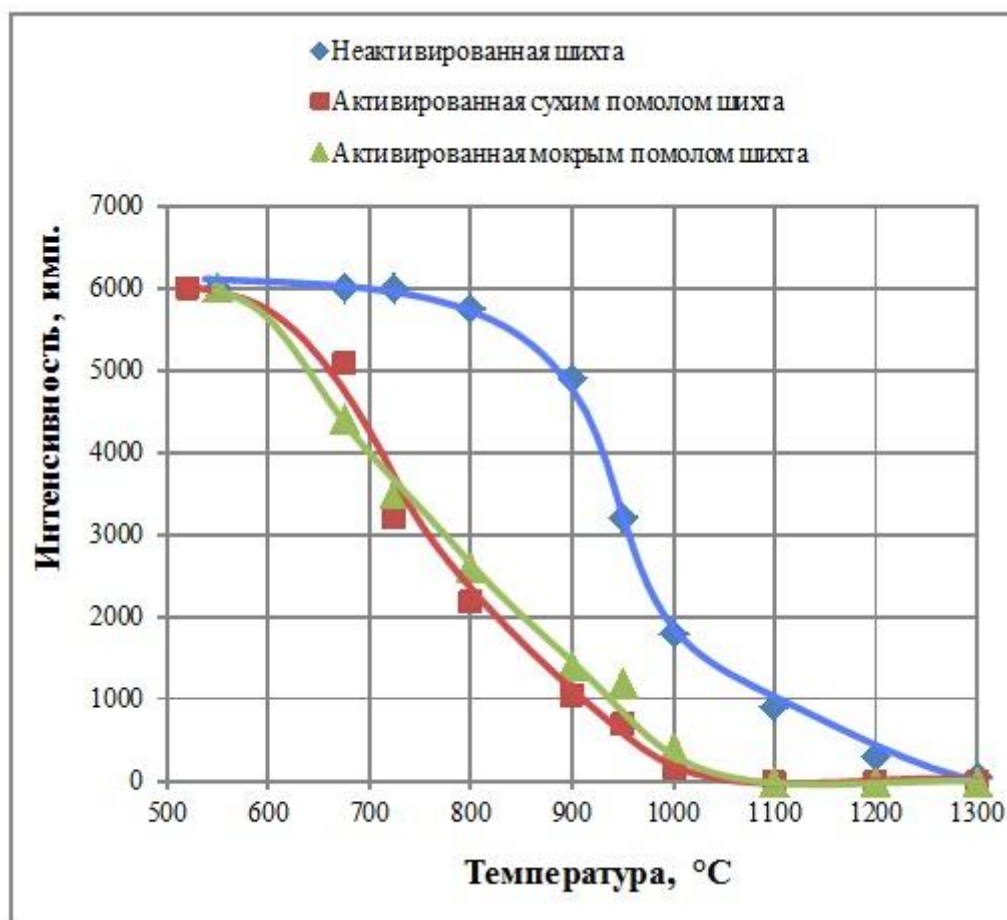


Рис. 31. Зависимость интенсивности основного дифракционного рефлекса кристаллического кварца ($d = 3.34 \text{ \AA}$) от температуры обработки шихты

В неактивированной шихте в интервале $725 - 900 \text{ }^\circ\text{C}$ (участок 1) наблюдается сравнительно медленное снижение содержания кварца (рис. 31). В этом температурном интервале в реакциях силикатообразования участвует около 25 % от общего количества SiO_2 . Резкое уменьшение количества остаточного кварца наблюдается при $900 - 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, чему способствует плавление образовавшихся силикатов в составе эвтектик и растворение кварца в высокощелочном первичном расплаве. Обогащение расплава кремнеземом вызывает снижение интенсивности растворения кварца при температурах выше $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

Таким образом, тонкий помол натрийкальцийсиликатной шихты до удельной поверхности $11000 - 11500 \text{ см}^2/\text{г}$ независимо от среды измельчения (мокрый или сухой помол) оказывает интенсифицирующее действие на образование стекольного расплава, что проявляется в смещении температурных диапазонов силикато- и стеклообразования в низкотемпературную область на $100 - 200 \text{ }^\circ\text{C}$ в результате ряда причин:

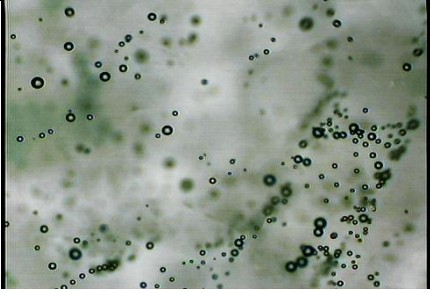
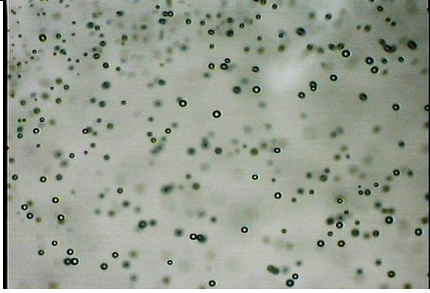
- 1) Снижение размера зерен шихты обеспечивает большую площадь контакта взаимодействующих веществ при меньшей толщине слоя продуктов реакций. Другими словами, тонкое измельчение способствует увеличению вклада кинетической составляющей процесса химического взаимодействия. Это приводит к увеличению

выхода продуктов реакции и массовой доли компонентов, сочетающихся в эвтектической пропорции.

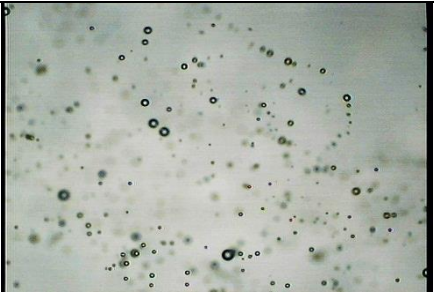
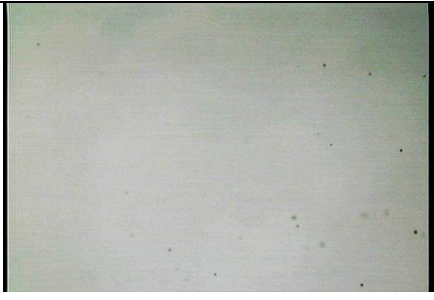

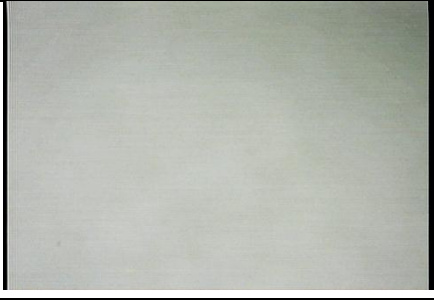
- 2) Процесс диспергирования шихты в планетарной мельнице сопровождается интенсивным перемешиванием ее компонентов. В результате тонкоизмельченная шихта обладает гомогенностью на уровне крупности частиц, в данном случае – на микроуровне.
- 3) Увеличение химической активности компонентов шихты, особенно кварцевого песка. Низкая химическая активность исходного кварцевого песка служит лимитирующим фактором, определяющим скорость силикато- и стеклообразования. При помоле в планетарной мельнице зерна песка испытывают многократные ударные воздействия. Сначала энергия столкновений в основном тратится на разрушение частиц, что увеличивает долю нескомпенсированных поверхностных связей, обладающих повышенной химической активностью. По мере снижения размеров частиц энергии удара становится недостаточно для образования новой поверхности, и часть энергии запасается в материале в виде дефектов кристаллической решетки. Накопление структурных дефектов приводит к значительному увеличению внутренней энергии вещества, что проявляется в уменьшении энергетических затрат на фазовые переходы, растворение и химические реакции [103].

По завершению стеклообразования во всех стекольных расплавах наблюдалось большое количество мелких газовых пузырей размерами от 10 до 250 мкм. По мере увеличения температуры стекловарения число пузырей снижалось (табл. 11).

Таблица 11. Особенности осветления исследуемых натрийкальцийсиликатных стекол *

Время выдержки при максимальной температуре варки 1 ч	Неактивированная шихта	Сухой помол
1400 °С		
Диаметр пузыря, мкм	3 – 30	3 – 15

* Размер изображенных участков поверхности стекол 135×200 мкм

Число пузырей, шт/мм ²	300 – 700	400 – 900
1500 °С		
Диаметр пузыря, мкм	3 – 20	3 – 5
Число пузырей, шт/мм ²	130 – 300	0 – 30
1550 °С		
Диаметр пузыря, мкм	3 – 15	3
Число пузырей, шт./мм ²	30 – 70	0 – 10

Удовлетворительно осветленное стекло было получено только из шихты, активированной сухим помолом, при выдержке в течение 1 ч при температуре не менее 1500 °С. В расплаве на основе шихты, активированной мокрым помолом, в тех же условиях сохранялось от 10 до 50 шт/мм² пузырей размером не более 10 мкм. В стекле, сваренном из неактивированной шихты, даже при температуре варки 1550 °С сохранялось значительное количество мошки.

Для уточнения полученных результатов была проведена варка натрийкальцийсиликатных стекол в тигле объемом 1 л. Максимальная температура варки составляла 1500 °С, время выдержки 4 ч. Как и в предыдущем случае, удовлетворительно осветленное стекло получено только из активированной сухим помолом шихты: размер остаточных пузырей не превышал 5 мкм при содержании 0 – 10 шт/мм². В стекле из неактивированной шихты остались пузыри диаметром 5 – 30 мкм в содержании 100 – 200 шт/мм².

Известно [45], что процесс образования новых пузырей в расплаве продолжается до исчезновения непроара. В случае неактивированной шихты завершение стеклообразования наблюдается при 1300 °С, в случае активированных шихт – при 1200 °С. Другими словами в неактивированной шихте стадия активного образования газовых пузырей была более продолжительной. Кроме того, бóльшая химическая активность тонкоизмельченной шихты способствовала практически полному выделению СО₂ на этапе силикатообразования, потери

массы в активированных шихтах завершались к 950 °С. Поэтому стекломасса, полученная из активированных шихт, имела более низкое газосодержание, что и способствовало активному растворению мелких пузырей.

Таким образом, шихта, активированная сухим помолом, обладает лучшими варочными свойствами, по сравнению с шихтой, активированной мокрым помолом. Поэтому дальнейшие исследования проводили на стеклах из шихты, активированной сухим помолом.

5.2 Влияние механохимической активации шихты на свойства

натрийкальцийсиликатных стекол

5.2.1 Светопропускание стекол

Стекла, синтезированные из активированной и неактивированной шихты, имели различия в светопрозрачности и цветовом оттенке. Стеклу из неактивированной шихты присущ зеленовато-голубой оттенок, стекло из активированной шихты визуально абсолютно бесцветно. Отметим, что эффект просветления стекла при его синтезе из активированной шихты устойчив и проявлялся во всех варках.

На спектрах пропускания стекол (рис. 32) присутствуют две полосы поглощения: неглубокая и узкая при длине волны 380 нм и широкая размытая в ближней ИК-области с экстремумом около 1100 нм. Эти полосы характерны для ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} соответственно. В стекле из неактивированной шихты полоса поглощения при 380 нм имеет меньшую интенсивность; полоса при 1100 нм имеет более выраженный характер. Стекло из активированной шихты в видимой области спектра характеризуется светопрозрачностью на уровне 84,5% (при толщине образца 4 мм), без выраженных полос поглощения, что обуславливает отсутствие цветового оттенка. В стекле из неактивированной шихты наблюдается сильное поглощение в красной области спектра, что приводит к возникновению зелено-голубого окрашивания.

В исследуемых стеклах оксид железа является основной красящей примесью, которая попадает в шихту прежде всего с кварцевым песком. Загрязнение шихты металлическим железом в процессе измельчения (в результате намола материала барабана мельницы) было исключено путем футеровки барабанов полиуретаном и использования мелющих тел из высокоплотной циркониевой керамики, обладающей высокой устойчивостью к истиранию и ударным воздействиям. Условия варки и отжига стекол были идентичны. Очевидно, особенности спектров стекол на основе активированной шихты обусловлены изменением соотношения окисленной и восстановленной форм железа и вызваны особенностями взаимодействия между компонентами шихты в процессе варки.

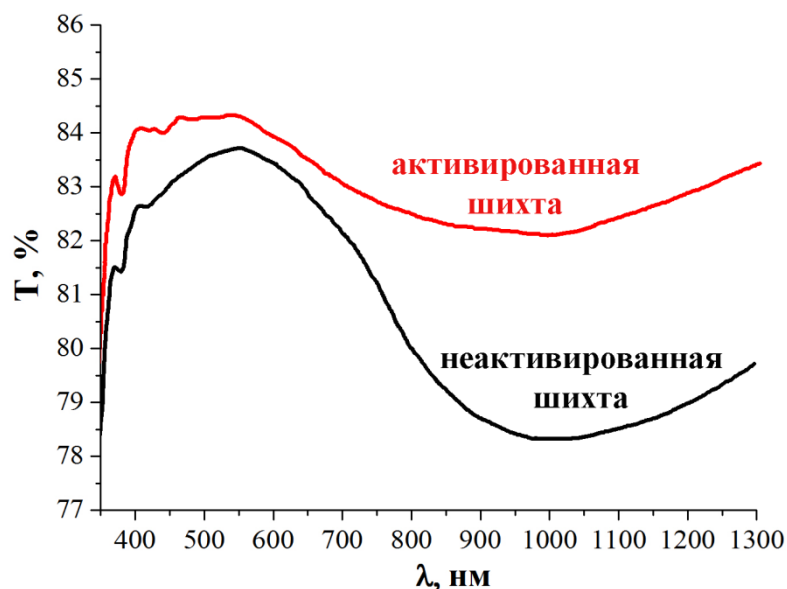


Рис. 32. Спектры пропускания стекол, сваренных из неактивированной и активированной (сухой помол) шихты

В [125] показано, что восстановление оксида железа (III) в шихте промышленного натрийкальцийсиликатного стекла наблюдается главным образом на этапе твердофазного силикатообразования и ограничивается при появлении силикатного расплава, в котором фиксируется достигнутое соотношение Fe^{3+} и Fe^{2+} . Это обусловлено высокой вязкостью стекольного расплава и низкой подвижностью его структурных элементов, в результате чего происходит замедление окислительно-восстановительного процесса.

В кварцевых песках железо в основном содержится в форме Fe_2O_3 , наряду с которым в них присутствуют органические примеси, способные выступать в роли восстановителя. Стекольная шихта представляет собой сыпучий материал, в поровом пространстве которого создаются условия для образования «микроклимата», т.е. отделения газа, содержащегося между частицами шихты, от атмосферы печи. В неактивированной шихте оксид железа и органические примеси локализируются на поверхности кварцевых зерен, что определяет создание восстановительных условий вплоть до момента появления первичного расплава при 850 – 900 °С. В шихте, подвергнутой механической активации, первичный расплав появляется раньше, при более низкой температуре (750 – 800 °С). С другой стороны, измельчение способствует равномерному распределению оксида железа и восстановителей по всему объему шихты, что вызывает их делокализацию. Кроме того, при 520 °С в активированной шихте в ходе реакций силикатообразования имеет место образование CO_2 . Выделяющийся углекислый газ снижает парциальное давление CO и способствует его удалению из шихты.

Таким образом, механическая активация натрийкальцийсиликатной шихты в результате ряда причин ингибирует восстановление примесных ионов железа Fe^{3+} до состояния Fe^{2+} ,

ответственного за снижение светопропускания стекла. Результатом этого является наблюдаемый эффект просветления и снижения нежелательного цветового оттенка стекол, синтезированных на основе механоактивированной шихты.

5.2.2 Однородность стекол

Известно, что химическое взаимодействие в стекольной шихте начинается на поверхности зерен и далее распространяется вглубь частиц. При этом зерна наиболее инертных компонентов покрываются слоем продуктов реакций. В ходе силикатообразования зерна кварца «капсулируются» слоем силикатов, основность которых снижается в направлении поверхности кварца. В результате возникает градиент концентрации наиболее подвижного элемента, в рассматриваемом случае – ионов Na^+ и Ca^{2+} . Наиболее основные и легкоплавкие соединения оказываются на периферии, где и локализуется образование первичного расплава. Более тугоплавкие соединения растворяются в образовавшемся расплаве. Растворение носит диффузионный характер, что способствует сохранению градиента концентрации отдельных ионов и соединений. В результате по завершению стеклообразования стекольный расплав имеет «ячеистое» строение. При этом размер «ячеек» сопоставим с начальным размером зерен кварцевого песка [18] и составляет от 100 до 500 мкм. Подобная структура сохраняется в готовом стекле.

Присутствие неоднородностей вызывает неравномерное распределение поля межмолекулярных сил на расстояниях, соразмерных масштабу неоднородностей. Мерой сопротивления материала вдавливанию и силы сцепления между его структурными элементами является микротвердость. При определении микротвердости размер диагонали отпечатка индентора не превышает 10 мкм, что значительно меньше предполагаемого размера неоднородностей в стекле из неактивированной шихты. Условия варки и охлаждения исследуемых стекол были идентичны, поэтому степень разброса значений микротвердости может служить показателем однородности стекла.

Микротвердость поверхности стекол определяли с шагом между отпечатками индентора 40 – 50 мкм. На основании статистического анализа результатов измерений (не менее 100 измерений в каждой серии) построены интегральная (рис. 33) и дифференциальная (рис. 34) функции распределения значений микротвердости.

Микротвердость стекла, сваренного из неактивированной шихты, изменяется в пределах от 4600 до 6400 МПа, стекла из активированной шихты – от 5300 до 6500 МПа. Дифференциальное распределение микротвердости стекла из неактивированной шихты оформлено в более широкий контур, что свидетельствует о его бóльшей неоднородности по сравнению со стеклом из активированной шихты.

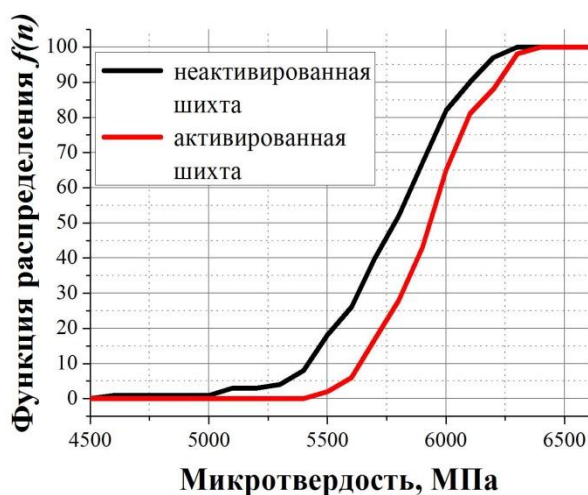


Рис. 33. Интегральная функция распределения значений микротвердости стекол

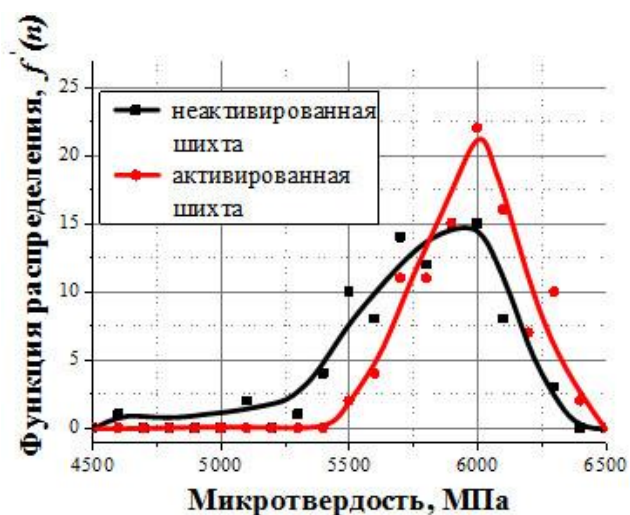


Рис. 34. Дифференциальная функция распределения значений микротвердости стекол

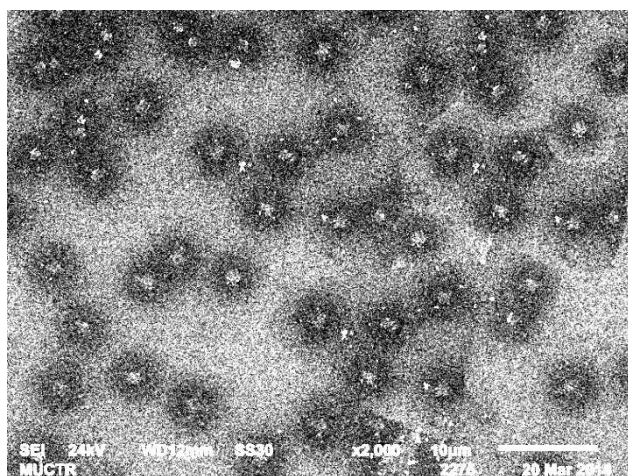
В целом распределение микротвердости стекла из неактивированной шихты смещено в сторону меньших значений на величину около 250 МПа, что свидетельствует о меньшей силе сцепления между его элементами. Более высокие отклонения минимальной микротвердости от среднего значения (на 1150 МПа для стекла из шихты традиционной гранулометрии, и на 700 МПа для стекла из активированной шихты) говорит о присутствии в образце стекла, сваренного из неактивированной шихты, более грубых неоднородностей (табл. 12).

Таблица 12. Сравнение микротвердости стекол, сваренных из неактивированной и активированной шихт

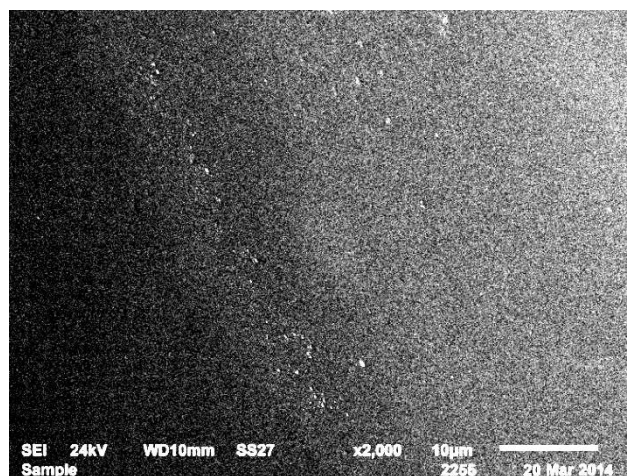
Микротвердость, МПа	Стекло из шихты:	
	неактивированной	активированной
H max	6400	6500
H ср	5750 ± 300	6000 ± 200
H min	4600	5300
$\Delta H = (H \text{ max} - H \text{ min})$	1800	1200
$\Delta H_1 = (H \text{ ср} - H \text{ min})$	1150	700

Однородность стекол из неактивированной и активированной шихты также оценивали с помощью электронной микроскопии. Известно, что при разрушении стекла возникающая трещина проходит по участкам структуры, испытывающим наибольшие напряжения, тем

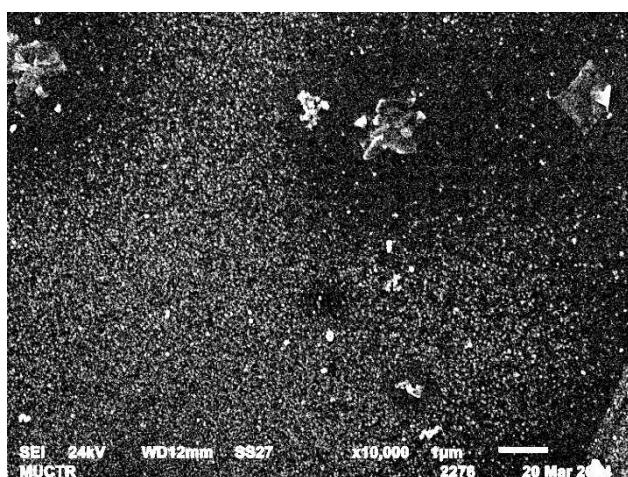
самым проявляя внутренние дефекты. Поэтому микроскопическое исследование поверхности сколов стекла позволяет визуализировать дефекты его структуры.



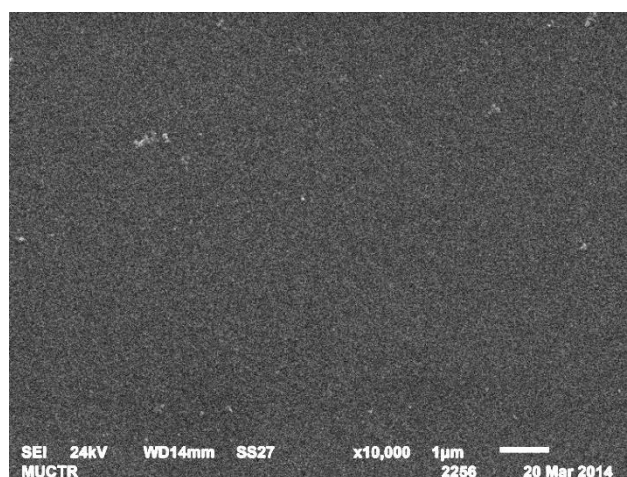
×2000



×2000



×10000



×10000

Рисунок 35. Микрофотографии скола стекла из неактивированной шихты

Рисунок 36. Микрофотографии скола стекла из активированной шихты

На микрофотографиях поверхности сколов стекла, сваренного из шихты традиционной гранулометрии, обнаружено присутствие сферических областей диаметром около 5 мкм (рис. 35). В центре каждой из них имеются объекты размером 1 – 2 мкм со сложной поверхностью. Эти образования идентифицировали как остатки растворяющихся кварцевых зерен, окруженные высококремнеземистым расплавом. На сколах стекла, сваренного из активированной шихты, подобных объектов не обнаружено (рис. 36). В целом они имеют гладкую поверхность, что указывает на равномерный характер распространения фронта трещины, другими словами, на отсутствие имеющих внутренние напряжения областей неоднородности.

Таким образом, полученные результаты показывают, что применение механической активации стекольной шихты позволяет получить более однородное стекло по сравнению с неактивированной шихтой. Усреднение ячеистой структуры стекломассы, сваренной из неактивированной шихты, проходит неполно, в ней остаются области обогащенные кремнеземом.

5.2.3 Прочность стекол

Низкая эксплуатационная прочность является одной из центральных проблем при использовании стекла в качестве конструкционного материала. Присутствие различного рода дефектов вызывает многократное снижение реальной прочности стекла по сравнению с ее теоретическим значением. Теоретическая прочность силикатных стекол составляет 10 – 20 % от модуля упругости или 5000 – 20000 МПа. В то же время реальная прочность на сжатие не превышает значения 500 МПа, на растяжение – около 100 МПа [7], [126].

К современным методам упрочнения стекла относятся закалка, ионный обмен и травление. Их действие основано на компенсации влияния исключительно поверхностных дефектов, т.е. направлено на устранение одной из причин разупрочнения стекла [18]. Поэтому даже их комплексное применение обеспечивает рост прочности стекла лишь до определенного предела (до 1500 – 2000 МПа).

Другим фактором, приводящим к снижению прочности стекла, является наличие концентраторов напряжений в его объеме. Поэтому резерв повышения прочности следует искать в получении максимально гомогенного стекольного расплава с последующим сохранением его однородности во время всех технологических переделов. Помимо оптимизации температурно-временных параметров варки и выработки стекла данная проблема может быть решена за счет повышения гомогенности и варочной способности стекольной шихты. Как показано выше, это может быть достигнуто посредством механической активации стекольной шихты.

Для определения влияния механической активации шихты на прочность стекла проведена опытная варка активированной по сухому способу и неактивированной шихты в объеме 10 кг стекломассы. В целях устранения неполного освобождения большого объема стекломассы от газовых пузырей проводили вакуумное осветление расплава. Расплав стекла формовали отливкой на металлическую плиту и отжигали в муфельной печи при 585 °С. Далее проводили раскройку, шлифовку и полировку полученных заготовок до размеров 60×60×3,5 мм.

Для исключения влияния на прочность стекла поверхностных дефектов образцы подвергали травлению в смеси серной и плавиковой кислот на глубину 250 мкм. Испытание

прочности стекла проводили методом центрально-симметричного изгиба. Полученные результаты представлены в таблице 13 и на рисунке 37.

Таблица 13. Прочность стекол, сваренных из активированной и неактивированной шихт

Предел прочности	Значение, МПа		$\frac{R_{\text{неакт. ш.}}}{R_{\text{акт. ш.}}}$
	неактивированная шихта ($R_{\text{неакт. ш.}}$)	активированная шихта ($R_{\text{акт. ш.}}$)	
Минимальный	145	450	3,10
Средний	320 ± 160	820 ± 225	2,56
Максимальный	920	1120	1,23

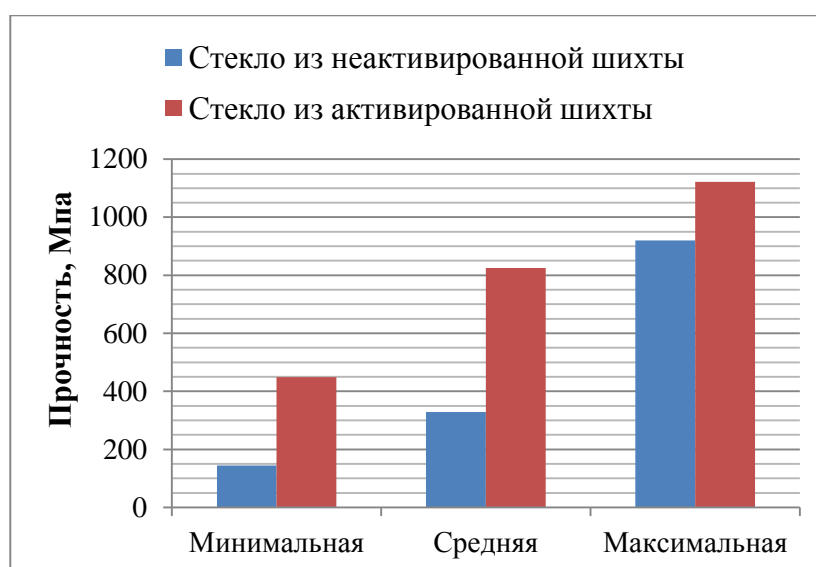


Рис. 37. Прочность натрийкальцийсиликатного стекла, сваренного из активированной и неактивированной шихты

Стекло, сваренное из активированной шихты, имеет бóльшую прочность, чем стекло, из шихты традиционной гранулометрии, причем это справедливо для всех показателей прочности. Особенно высокая разница показателей прочности наблюдается для ее минимального значения (более чем в 3 раза) и среднего значения (более чем в 2,5 раза). Максимальные значения прочности стекол различаются не так значительно. Следует отметить, что именно минимальные значения прочностных показателей стекла являются критичными, поскольку они определяют эксплуатационную надежность стеклоизделий. Достигнутый результат – существенное увеличение этого показателя – нетривиален и открывает большие перспективы для получения высокопрочных стекол.

Полученные результаты согласуются с представлениями о строении стекла. Минимальная прочность стекла определяется количеством и размером структурных дефектов, или вероятностью попадания критического дефекта в область приложения

нагрузки. В рассматриваемом случае минимальная прочность стекла, полученного из шихты традиционной гранулометрии, более чем в 3 раза меньше минимальной прочности стекла, сваренного из активированной шихты. Это свидетельствует о наличии более грубых структурных неоднородностей в стекле, сваренном из неактивированной шихты, что согласуется с данными по однородности (см. гл. 5.2.3).

Максимальная прочность характеризует наиболее бездефектное состояние стекла. Однако и в этом случае имеет место превалирование прочности стекла, сваренного из тонкомолотой шихты, над прочностью стекла из неактивированной шихты. Наблюдаемая разница не так высока как для минимального и среднего значений предела прочности, несмотря на это полученные данные подтверждают более высокую однородность бездефектных образцов, сваренных из активированной шихты.

Таким образом, механическая активация стекольной шихты позволяет получить стекло, минимальная прочность которого более чем в 3 раза превосходит минимальную прочность стекла из неактивированной шихты.

Высокопрочное стекло как стратегический материал

Натрийкальцийсиликатная система служит родоначальником для большинства составов современного листового стекла. Одним из стратегических направлений применения листового силикатного стекла является изготовление на его основе изделий конструкционной оптики. Изделия конструкционной оптики представляют собой композицию, состоящую из нескольких силикатных стекол, скрепленных между собой органическим полимером. Стекло выступает в роли основного рабочего элемента, принимающего на себя конструкционную и воздействующую извне нагрузку. Полимер обеспечивает удержание всех составных частей композиции вместе, а также способствует перераспределению и рассеянию сосредоточенных на малой площади динамических напряжений (например, удара пули, осколка).

Современная номенклатура изделий конструкционной оптики включает в себя широкий спектр изделий гражданского и военного назначения:

Военное назначение:

- Авиационное остекление, в том числе для высокоскоростных сверхзвуковых самолетов
- Остекление космических летательных аппаратов, орбитальных станций
- Броневое остекление транспорта и наземной спецтехники
- Броневые элементы средств защиты личного состава (забрала масок, смотровые элементы щитов)

Гражданское назначение:

- Авиационное остекление
- Броневое остекление транспортных средств специального назначения
- Прозрачные броневые элементы зданий и сооружений, смотровые окна, витрины

Эксплуатационные характеристики изделий конструкционной оптики, прежде всего, зависят от свойств исходного стекла, наиважнейшим из которых является прочность. Поэтому к качеству стекла предназначенного для изготовления изделий конструкционной оптики предъявляются повышенные требования по сравнению с листовым стеклом строительного назначения. Очевидно, что при производстве такого стекла необходимо обеспечивать полноту протекания стекловарения, в том числе за счет применения специальных методов его интенсификации.

Полученные в данной работе результаты показали, что механическая активация стекольной шихты является не только эффективным средством интенсификации стекловарения, но и обеспечивает получение стекла высокой однородности и прочности. Применение высокопрочного стекла позволит увеличить устойчивость авиационного остекления и прозрачной брони к различным поражающим факторам, а также снизить вес и габаритные размеры этих изделий, что является важным условием при разработке новейших типов вооружения.

Стоит отметить, что в настоящее время на территории России производится листовое стекло исключительно строительного назначения, импорт авиационного листового стекла из стран ЕС и США строго запрещен. В связи с чем, авиационное листовое стекло является остродефицитным материалом.

Выводы по главе 5

1. Показано, что механическая активация натрийкальцийсиликатной шихты посредством совместного тонкого помола мокрым или сухим способом до удельной поверхности $11000 - 11500 \text{ см}^2/\text{г}$ оказывает интенсифицирующее действие на стекловарение. Активирующее действие тонкого измельчения проявляется в значительном смещении (на $100 - 200 \text{ }^\circ\text{C}$) процессов силикато- и стеклообразования в низкотемпературную область за счет увеличения химической активности сырьевых компонентов и обеспечения большей площади контакта между ним при меньшей толщине слоя продуктов реакций.
2. Механическая активация натрийкальцийсиликатной шихты обеспечивает более низкотемпературное образование силикатов и первичного расплава, что

способствует фиксации степени окисления ионов переменной валентности. Это проявляется в меньшей степени восстановления примесного железа в процессе варки активированной шихты по сравнению с неактивированной шихтой, увеличении общего светопропускания стекол и удаления нежелательного цветового оттенка стекла без использования специальных окислителей.

3. Механическая активация стекольной шихты способствует достижению высокой однородности стекла, что обусловлено высокой начальной гомогенностью шихты и увеличением ее химической активности, приводящей к интенсификации стекловарения.
4. Механическая активация стекольной шихты приводит к повышению минимальной и средней прочности стекла – более чем в 2,5 раза, что существенно повышает эксплуатационную надежность стеклоизделий.

Глава 6. Механохимическая активация бесщелочной стронцийалюмосиликатной шихты

Направленная кристаллизация стекол системы $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ позволяет получать стеклокристаллические материалы с уникальным сочетанием физико-механических и диэлектрических свойств. Основная кристаллическая фаза – стронциевый анортит $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, выделяющаяся при ситаллизации, обеспечивает высокую жаропрочность, радиопрозрачность, механическую прочность и химическую устойчивость синтезируемой стеклокерамики [127]. Температура плавления алюмосиликата стронция ($1760\text{ }^\circ\text{C}$) значительно превышает температуры плавления сподумена, эвкрипитита, кордиерита, на основе которых синтезируют технические ситаллы, применяемые в промышленности в настоящее время [128]. Высокая температурная устойчивость стронцийалюмосиликатного ситалла по сравнению с аналогами расширяет диапазон его применения и обеспечивает конкурентное преимущество.

Вместе с тем бесщелочные алюмосиликатные стекла вследствие высокой тугоплавкости требуют поддержания в процессе варки температур около $1650\text{ }^\circ\text{C}$ [129]. Стекловарение при таких температурах неизбежно вызывает чрезвычайно интенсивную коррозию огнеупоров, быстрый износ технологического оборудования, высокий расход энергоресурсов. Кроме того, низкая химическая активность сырьевой смеси, а также наличие в ней труднорастворимых в расплаве компонентов (SiO_2 и Al_2O_3), существенно осложняют процесс гомогенизации стекломассы. В связи с этим актуальной задачей является разработка новых технологических приемов, направленных на улучшение варочной способности подобных шихт.

В предыдущей главе показано, что механическая активация шихты приводит к снижению температуры силикато- и стеклообразования, а также способствует большей (по сравнению с шихтой традиционной гранулометрии) гомогенизации натрийкальцийсиликатного расплава. В настоящей главе рассматривается возможность применения механической активации шихты для интенсификации стекловарения тугоплавкого бесщелочного ситаллового стекла.

6.1 Особенности стекловарения тугоплавкой механоактивированной шихты

В качестве объекта исследования выбрано ситалловое стекло состава (массовая доля, %): 40 SiO_2 , 30 Al_2O_3 , 20 SrO , 10 TiO_2 . Неактивированную шихту готовили посредством тщательного перемешивания кварцевого песка, глинозема, карбоната стронция и оксида титана в фарфоровой ступке. Оксид алюминия представлял собой порошок дисперсностью 0,05 – 0,2 мм, карбонат стронция - пудру с размером частиц 0,05 – 0,1 мм,

оксид титана – пудру с размером частиц до 0,1 мм. Исходный кварцевый песок предварительно просеивали через сито № 05.

Механическую активацию проводили по сухому и мокрому способу. При сухом помоле во избежание преждевременной агломерации порошка в течение первых 50 минут измельчали шихту без оксида титана, который затем добавляли в барабан и продолжали измельчение до истечения 60 минут. Полученную после мокрого помола шихты суспензию высушивали при 60 °С. Удельная поверхность активированных шихт (метод воздухопроницаемости) составила 9500 и 10500 см²/г для сухого и мокрого помола соответственно.

Неактивированная и активированные шихты были подвергнуты ДСК в интервале температур от комнатной до 1480 °С (рис. 38), а также политермической обработке (табл. 14 и 15), с последующим определением фазового состава образцов (рис. 39 – 41).

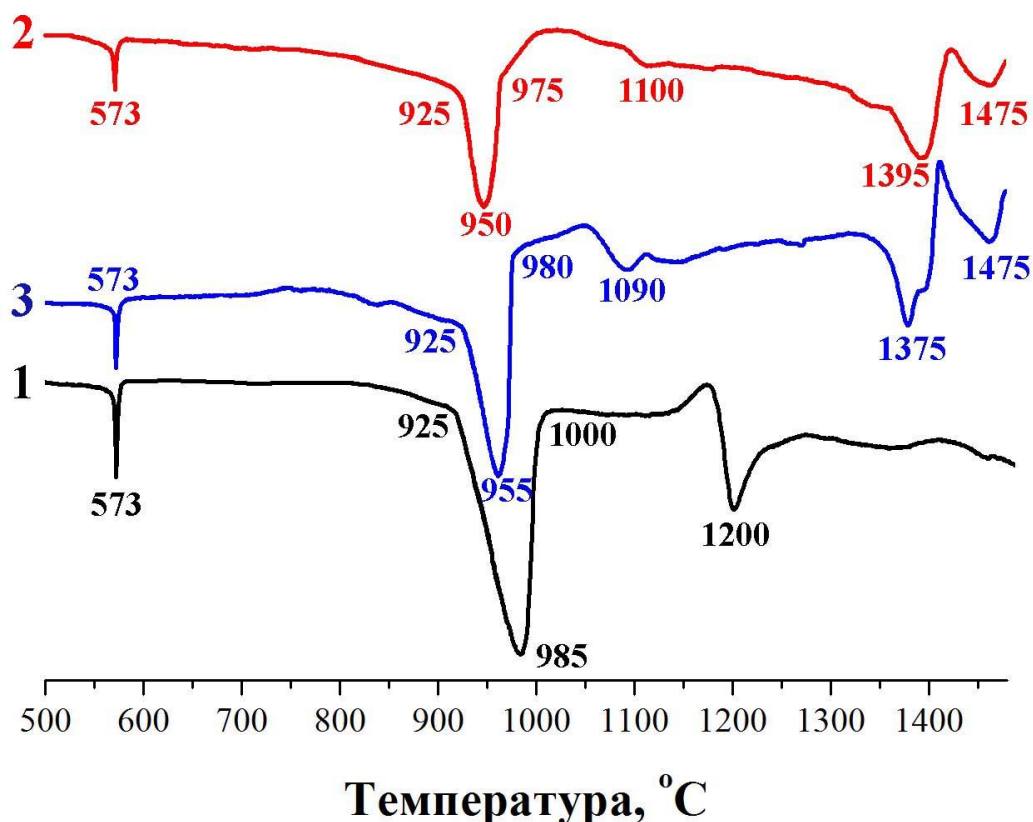














Рис. 38. Кривые ДСК исследуемых шихт, где 1 – неактивированная шихта; 2 – активированная сухим помолом шихта; 3 – активированная мокрым помолом шихта

На кривых ДСК исследуемых шихт присутствует ряд эндотермических эффектов, свидетельствующих о протекании тепловых процессов. Первый эндо-минимум при 573 °С соответствует фазовому переходу α -кварц \rightarrow β -кварц. Ввиду отсутствия при температурах в районе 573 °С химического взаимодействия, а также других процессов, сопровождающихся

поглощением или выделением тепла, величина эндоэффекта может служить показателем количества участвующего в фазовом переходе кварца. В случае неактивированной шихты величина эндоэффекта максимальна. Мокрый помол приводит к снижению количества теплоты, затрачиваемой на структурную перестройку кварца, на 10 %, сухой помол – на 40 %. Следовательно, в процессе совместного помола сырьевых компонентов, как и в случае диспергирования только кварцевого песка (рассмотренного в главе 3), наблюдается его частичная аморфизация. Зависимость степени аморфизации от среды измельчения также сохраняется – наибольшая аморфизация кварца достигается при сухом помоле.

Таблица 14. Визуальная оценка ситалловых шихт после политермической обработки

Температура, °С	Неактивированная шихта	Активированная сухим помолом шихта	Активированная мокрым помолом шихта
950			
1050			
1100			
1150			








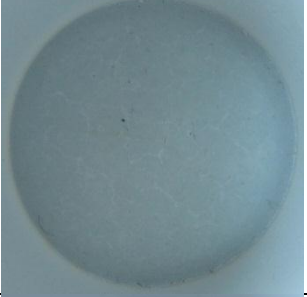





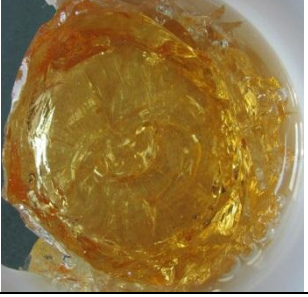

Температура, °С	Неактивированная шихта	Активированная сухим помолом шихта	Активированная мокрым помолом шихта
1200			
1400			
1450			
1500			
1550			

Таблица 15. Состояние ситалловых шихт после политермической обработки

Температура, °С	Неактивированная шихта	Активированная сухим помолом шихта	Активированная мокрым помолом шихта
950	Сыпучая	Сыпучая	Сыпучая
1050	Сыпучая	Рыхлый спек	Рыхлый спек
1100	Сыпучая	Рыхлый спек	Рыхлый спек
1150	Сыпучая	Рыхлый спек	Рыхлый спек
1200	Рыхлый спек	Рыхлый спек	Рыхлый спек
1300	Спек, различимы отдельные зерна сырьевых компонентов	Плотный спек	Плотный спек
1400	Спек, различимы отдельные зерна сырьевых компонентов	Начало образования жидкой фазы	Начало образования жидкой фазы
1450	Плотный спек	Остекловывание, перекристаллизация	Остекловывание, перекристаллизация
1500	Начало образования жидкой фазы	Закристаллизованный расплав	Закристаллизованный расплав
1550	Расплав с большим количеством непровара	Стекло	Стекло

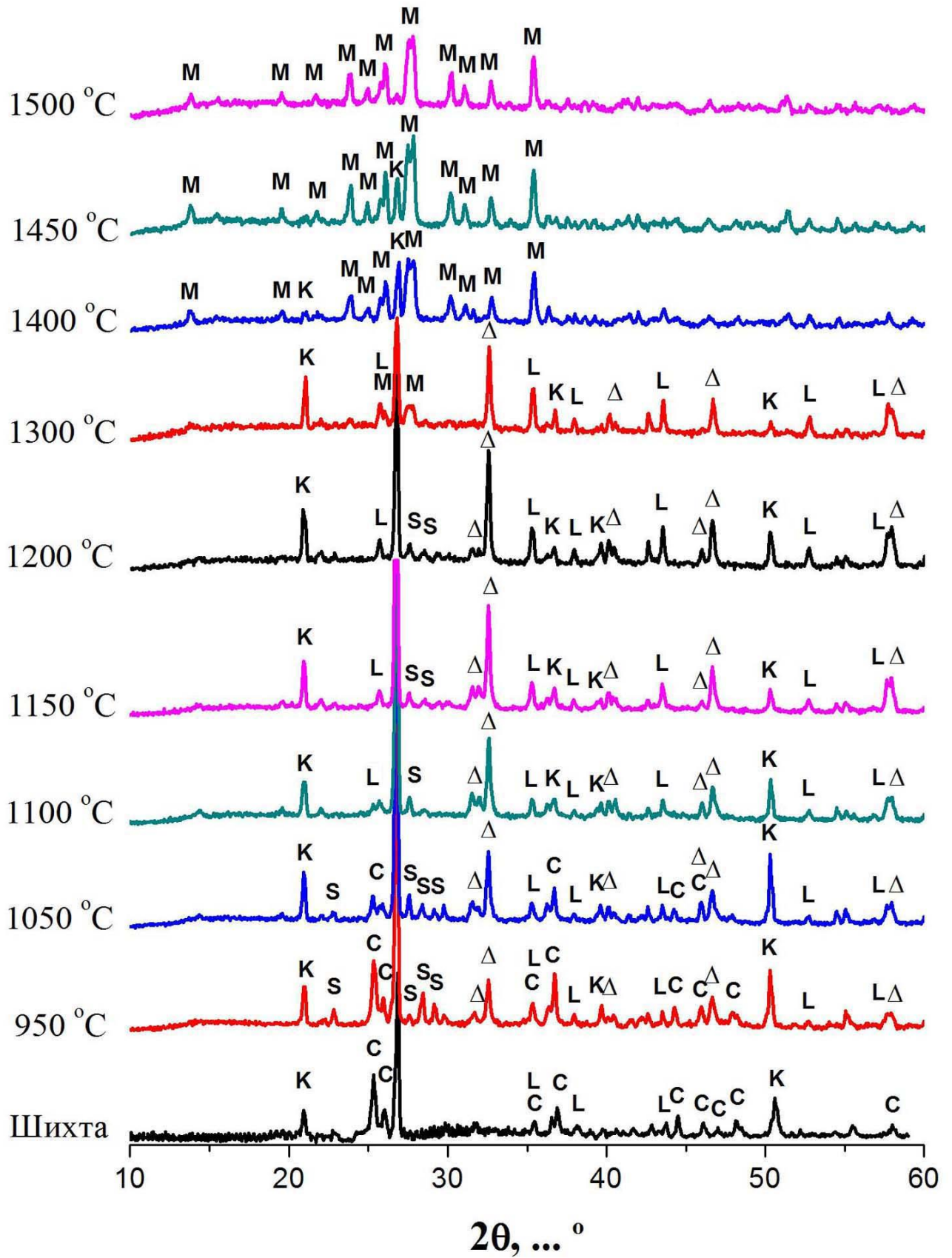


Рис. 39. Рентгенограммы неактивированной ситалловой шихты, где К – кварц, С – SrCO₃, L – Al₂O₃, Δ – SrTiO₃, S – смесь силикатов стронция, М – моноклинный SrAl₂Si₂O₈

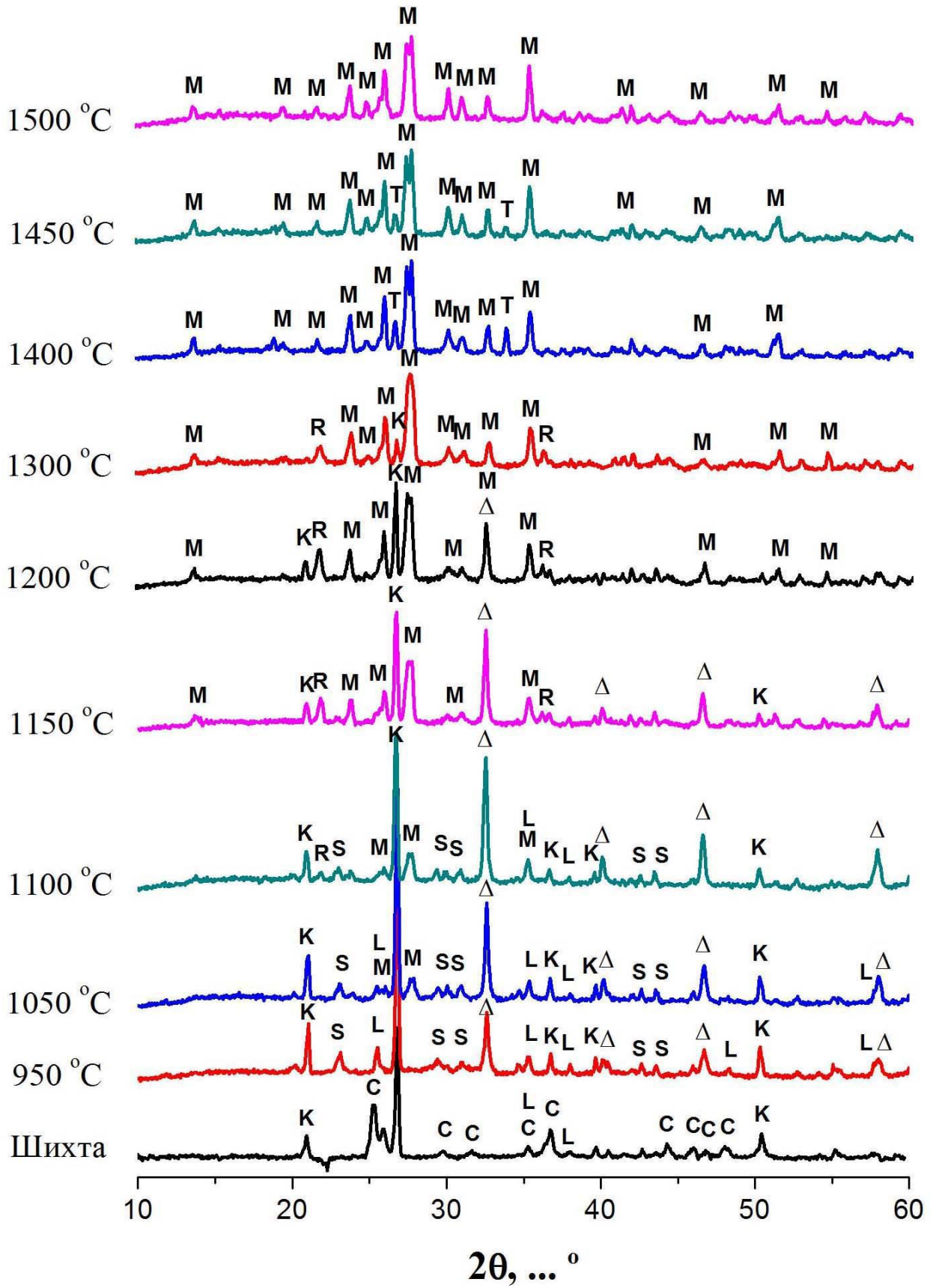


Рис. 40. Рентгенограммы ситалловой шихты, активированной сухим помолом, где К – кварц, С – SrCO_3 , L – Al_2O_3 , Δ – SrTiO_3 , S – смесь силикатов стронция, М – моноклинный $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

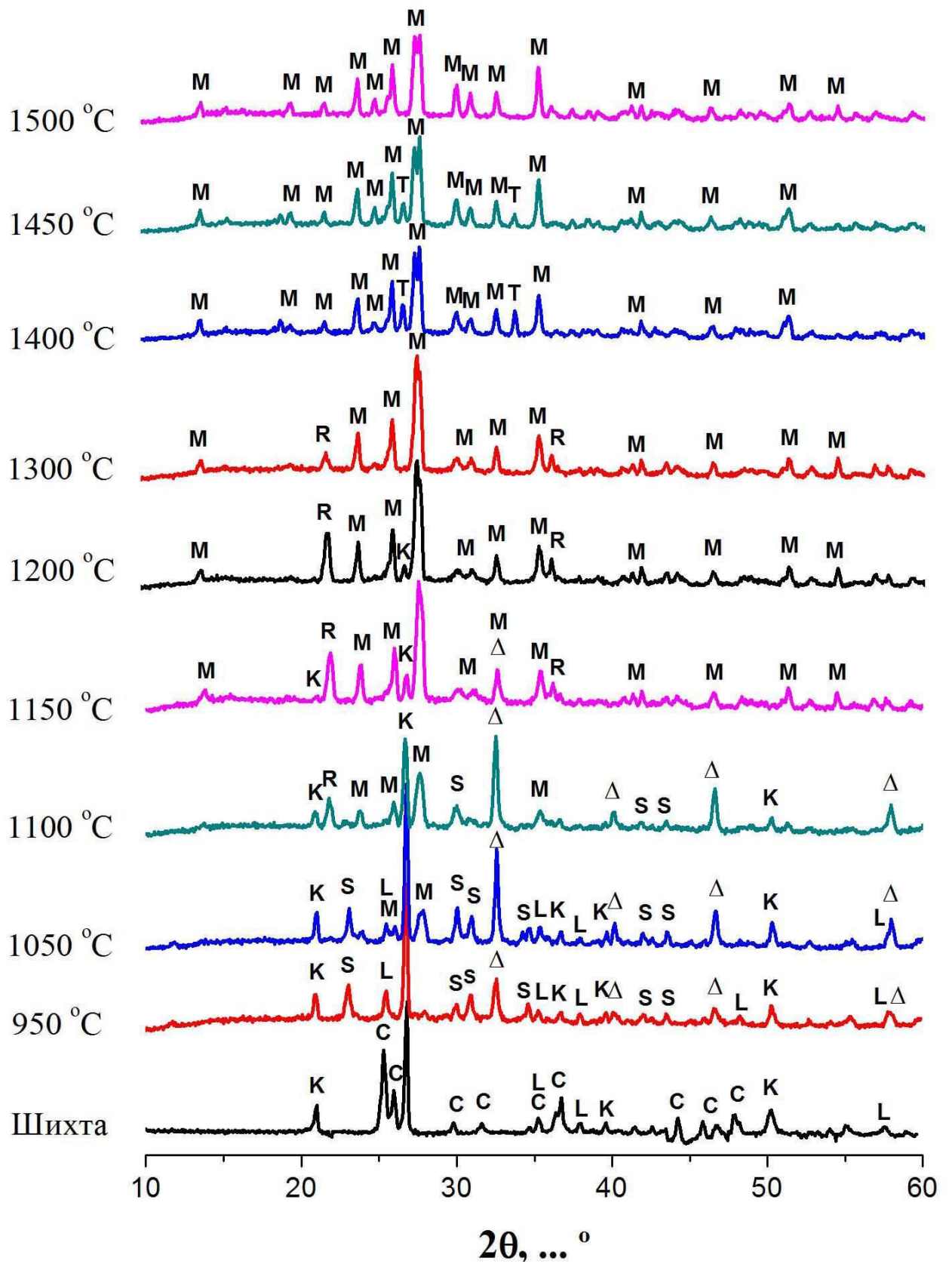


Рис. 41. Рентгенограммы ситалловой шихты активированной мокрым помолом, где К – кварц, С – SrCO_3 , L – Al_2O_3 , Δ – SrTiO_3 , S – смесь силикатов стронция, М – моноклинный $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

Эндоэффект в интервале 925 – 1000 °С соответствует разложению карбоната стронция. В активированных шихтах имеет место снижение интенсивности и площади этого эффекта, а его положение смещается в сторону меньших температур на 30 – 35 °С. Это свидетельствует о меньшем количестве теплоты, затрачиваемом на процесс разложения карбоната стронция, в активированных шихтах. Причиной тому служит избыточная поверхностная и внутренняя энергия, накопленная шихтой во время измельчения.

При 1050 °С, присутствие карбоната стронция в неактивированной шихте еще фиксируется рентгенографически. Несоответствие данных, полученных методами политермии и ДСК, объясняется увеличением реакционной способности неактивированной шихты в ходе пробоподготовки исследованию методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Высвобождающийся оксид стронция вступает в реакцию с TiO_2 с образованием титаната стронция. Его присутствие фиксируется РФА во всех шихтах, термообработанных при 950 °С. При 1100 °С в активированных шихтах полностью завершается образование SrTiO_3 , что в неактивированной шихте имеет место только при 1200 °С. В это же время избыточное количество оксида стронция связывается с кварцем, образуя смесь силикатов переменного состава.

Дальнейшее увеличение температуры сопровождается взаимодействием титаната стронция с силикатами стронция и оксидом алюминия, продуктом которого является моноклинный стронциевый анортит ($\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Динамика образования стронциевого анортита наглядно иллюстрируется зависимостью интенсивности его главного дифракционного максимума ($d = 3,22 \text{ \AA}$) от температуры (рис. 42). В случае активированных шихт на участке кривой, который соответствует процессу образования $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, можно выделить два этапа. На первом этапе (до 1100 °С) наклон кривой к оси температур меньше, чем на втором (1100 – 1200 °С). Это указывает на существенные различия в механизме образования $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Фазовый анализ образцов, обработанных при 1050 и 1100 °С, фиксирует одновременное присутствие титаната и алюмосиликата стронция, причем интенсивность SrTiO_3 увеличивается до 1100 °С включительно. Отсюда можно сделать вывод, что на первом этапе образование стронциевого анортита происходит из силикатов стронция, которые были полностью израсходованы при температуре около 1100 °С. На втором этапе стронциевый анортит начинает образовываться из титаната стронция, кварца и оксида алюминия. Тот же процесс, смещенный в область более высоких температур (на 200 °С), наблюдается и в случае неактивированной шихты.

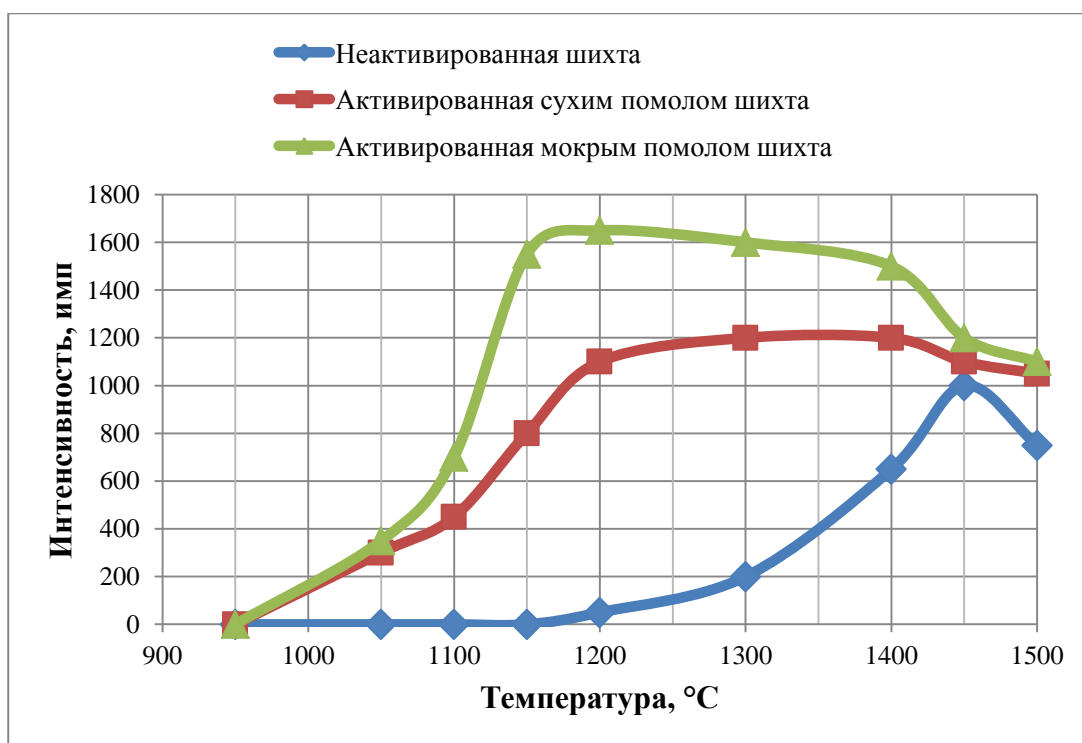


Рис. 42. Зависимость интенсивности основного дифракционного рефлекса стронциевого анортита ($d = 3,22 \text{ \AA}$) от температуры обработки шихты

При температуре около $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ на кривых ДСК активированных шихт наблюдается эндо-эффект. Рентгенографическое исследование соответствующих образцов выявило присутствие кристобалита. В связи с этим данный эндо-эффект интерпретировали как фазовый переход кварца в кристобалит.

На кривой ДСК неактивированной шихты имеется эндо-эффект при $1170 - 1250 \text{ }^\circ\text{C}$, природу которого пока установить не удалось.

При $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ активированные шихты представляют собой плотный спек, основную фазу которого составляет $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Подобное состояние для неактивированной шихты достигается только при температуре $1450 \text{ }^\circ\text{C}$.

В температурном интервале $1350 - 1420 \text{ }^\circ\text{C}$ на кривых ДСК активированных шихт фиксируется эндо-эффект, соответствующий расплавлению наиболее легкоплавких эвтектик. Образцы активированных шихт, подвергнутые термообработке при $1400 \text{ }^\circ\text{C}$, проявляют значительную усадку и остекловывание. Фазовый анализ фиксирует присутствие в составе образцов тиалита, что в совокупности со снижением интенсивности рефлексов стронциевого анортита свидетельствует о протекании процессов перекристаллизации. В том же температурном интервале исходная шихта остается лишь слегка спеченной.

При $1550 \text{ }^\circ\text{C}$ активированные шихты образуют полностью проваренное рентгеноаморфное стекло (рис. 44). Стеклообразование в неактивированной шихте протекает в более высокотемпературном интервале $1550 - 1600 \text{ }^\circ\text{C}$. Двухчасовая выдержка

неактивированной шихты при 1600 °С позволила получить стекольный расплав, однако в нем фиксируется небольшое количество не полностью растворившихся зерен кварца (рис. 43).

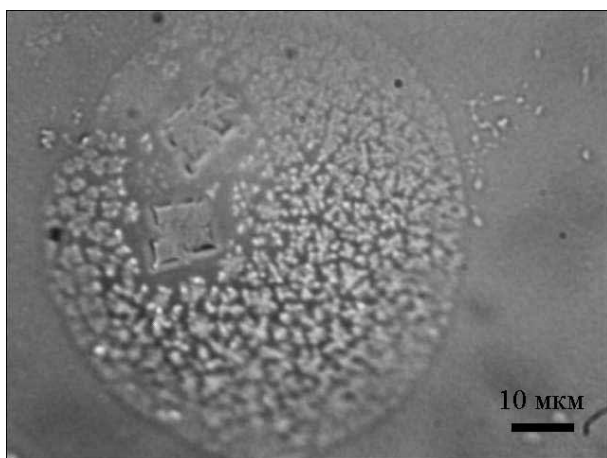


Рис. 43. Поверхность ситаллового стекла из неактивированной шихты, температура варки 1600 °С

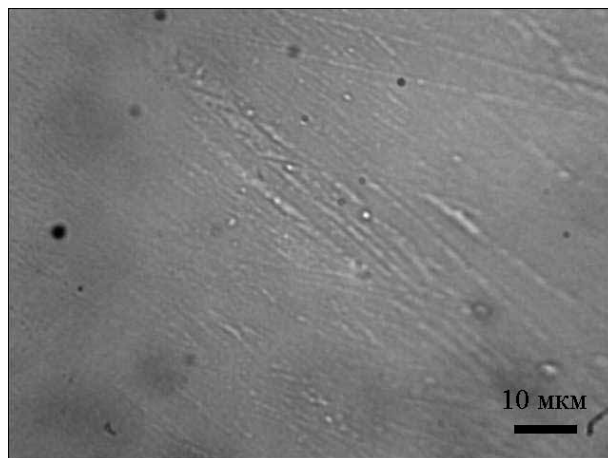
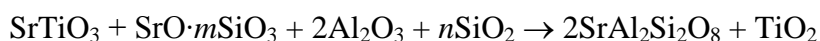
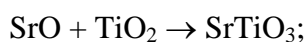


Рис. 44. Поверхность ситаллового стекла из активированной шихты (сухой помол), температура варки 1600 °С

Таким образом, тонкий помол ситалловой шихты до удельной поверхности 1 м²/г приводит к увеличению ее варочной способности по сравнению с шихтой традиционной granulometрии. Это проявляется в виде смещения в сторону меньших температур стадий силикато- и стеклообразования. Тонкий помол ситалловой шихты позволяет снизить температуру варки с 1650 до 1550 °С. Среда измельчения не оказывает существенного влияния на процессы силикато- и стеклообразования в активированных шихтах.

Интенсифицирующий эффект достигается благодаря совокупному действию тех же факторов, что и в случае механической активации натрийкальцийсиликатной шихты:

- 1) увеличению химической активности сырьевых материалов, о чем свидетельствует смещение температурного интервала протекания химических реакций:



в сторону меньших температур;

- 2) снижению размера зерен шихты, обеспечивающему бóльшую площадь контакта взаимодействующих веществ при меньшей толщине слоя продуктов реакций;
- 3) гомогенизации шихты на микроуровне, имеющей место при тонком совместном помоле сырьевых материалов; другими словами, имеет место вынос существенной доли процесса гомогенизации из стекловаренной печи в аппарат-активатор.

6.2 Кристаллизация стронцийалюмосиликатного стекла, полученного на основе механоактивированной шихты

Важной характеристикой ситалловых стекол является их химическая однородность. Химические неоднородности масштабом в десятки и сотни микрометров приводят к неравномерной ликвации, образованию кристаллов разного размера и неравномерному распределению кристаллической фазы в объеме ситалла [4], [129], что вызывает значительное ухудшение его эксплуатационных свойств. Поэтому получение ситалловых стекол высокой однородности является важной технологической задачей. Как было показано в главе 5, механическая активация шихты способствует более полному протеканию гомогенизации стекломассы в процессе стекловарения.

Для определения влияния механической активации шихты на гомогенность ситаллового стекла и процесс его последующей кристаллизации были синтезированы стекла из неактивированной, активированной сухим и мокрым помолом шихты. Температура варки неактивированной шихты составляла 1600 °С, активированных шихт – 1550 °С, время выдержки при максимальной температуре – 2 часа. Сваренное стекло формовали отливкой на стальную плиту. В полученных образцах наблюдалось некоторое количество мошки и отливочных пузырей. Ввиду присутствия ионов железа II, образующего с Ti^{3+} красящие комплексы, стекла имели желтую окраску [130].

На первом этапе процесс кристаллизации стекол изучали методом ДСК (рис. 45).

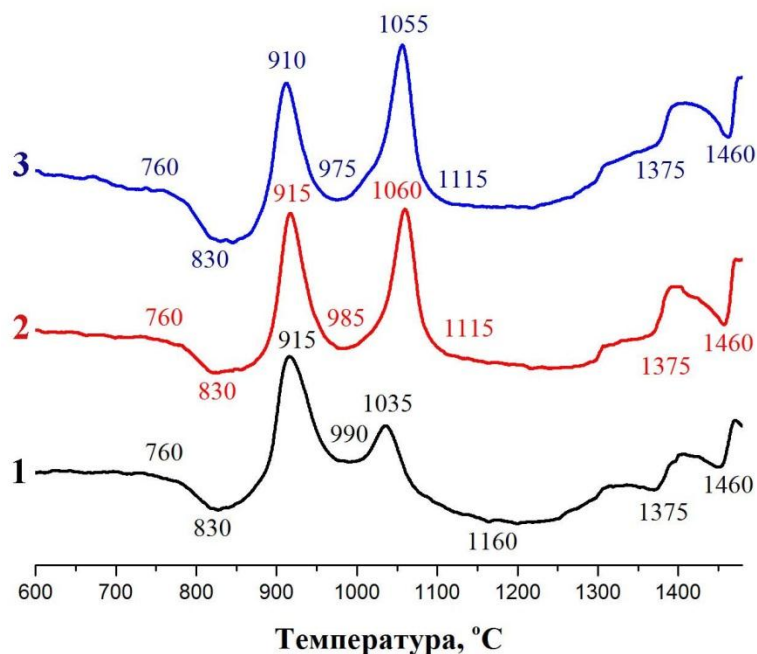


Рис. 45. Кривые ДСК исследуемых стекол, где 1 – стекло из неактивированной шихты, 2 – стекло из активированной сухим помолом шихты, 3 – стекло из активированной мокрым помолом шихты

На кривых ДСК всех изученных шихт присутствует одинаковый набор тепловых эффектов, однако наблюдаются некоторые различия в их интенсивности и расположении.

Эндо-перегиб в интервале 760 – 830 °С соответствует процессу размягчения стекла. Его границы одинаковы у всех образцов. При 830 – 860 °С исследуемые стекла продолжают поглощать тепло. Наиболее вероятно, что энергия тратится на предкристаллизационные перестройки сетки стекла и ликвацию.

При дальнейшем повышении температуры начинается процесс кристаллизации, проявляющийся на кривых ДСК всех образцов в виде двух экзо-эффектов. Первый из них соответствует кристаллизации тиалита, его интенсивность и расположение практически одинаково во всех случаях. Стоит отметить, что в образце стекла, сваренного из неактивированной шихты, начало данного теплового эффекта смещено в сторону более низких температур и приходится на 830 °С. Это свидетельствует о более раннем начале кристаллизации. Второй экзо-эффект соответствует выделению стронциевого анортита. В случае стекла из неактивированной шихты имеет место частичное наложение второго экзо-эффекта на первый, кроме того наблюдается снижение интенсивности второго экзо-эффекта и смещение его экстремума в сторону меньших температур, при этом его высокотемпературная граница, напротив, отодвигается в сторону более высоких температур. В стеклах, синтезированных на основе активированных шихт, рассмотренные экзо-эффекты отделены друг от друга и оформлены в более узкий контур. Вместе с тем весь процесс кристаллизации локализуется в более узком температурном интервале, что свидетельствует о более глубоком характере перестройки структуры стекол, полученных из тонкомолотых шихт. Это является необходимым условием обеспечения равномерной объемной кристаллизации, достижения тонкокристаллической текстуры ситалла и более совершенной структуры выделяющихся фаз. Данный эффект служит косвенным подтверждением того, что применение механоактивированной стекольной шихты обеспечивает лучшую гомогенизацию стекломассы в процессе варки по сравнению с неактивированной шихтой.

Эндо-эффекты при температуре 1375 и 1460 °С соответствуют размягчению остаточной алюмосиликатной стеклофазы и растворению в ней выделившихся кристаллов тиалита и стронциевого анортита.

Более детально процесс кристаллизации стекол изучали методом массовой кристаллизации образцов в градиентной печи и термической обработки в интервале температур 800 – 1200 °С с последующим определением их фазового состава. Внешний вид образцов после термообработки представлен на рисунке 46.



Рис. 46. Внешний вид образцов ситаллового стекла после термообработки

Глубокая перестройка структуры стекол, имевшая место при повышении температуры, сопровождается изменением цвета и светопрозрачности образцов. Изменение цвета образцов начинается в интервале размягчения. Снижение вязкости стекла и соответствующее повышение подвижности его элементов способствует прохождению метастабильной ликвации, с разделением на титансодержащую и силикатную фазы [129]. Данный процесс сопровождается увеличением интенсивности окрашивания образцов. По-видимому, перестройка структуры способствует сегрегации катионов железа в титансодержащей стеклофазе, что создает условия для образования дополнительного количества красящих комплексов.

В стекле, полученном из неактивированной шихты, помимо увеличения интенсивности окрашивания наблюдается изменение цвета образцов от янтарного к серо-коричневому. На рисунках 47 и 48 представлены спектры пропускания стекол, сваренных из неактивированной и активированной шихты, в исходном состоянии и после термообработки при 850 °С.

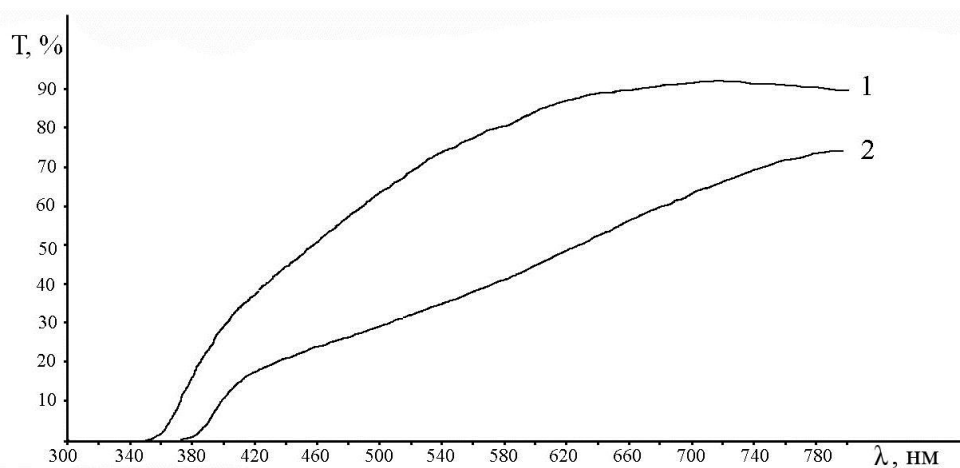


Рис. 47. Спектры пропускания стекла из неактивированной шихты, где 1 – стекло до термообработки, 2 – стекло после термообработки при 850 °С

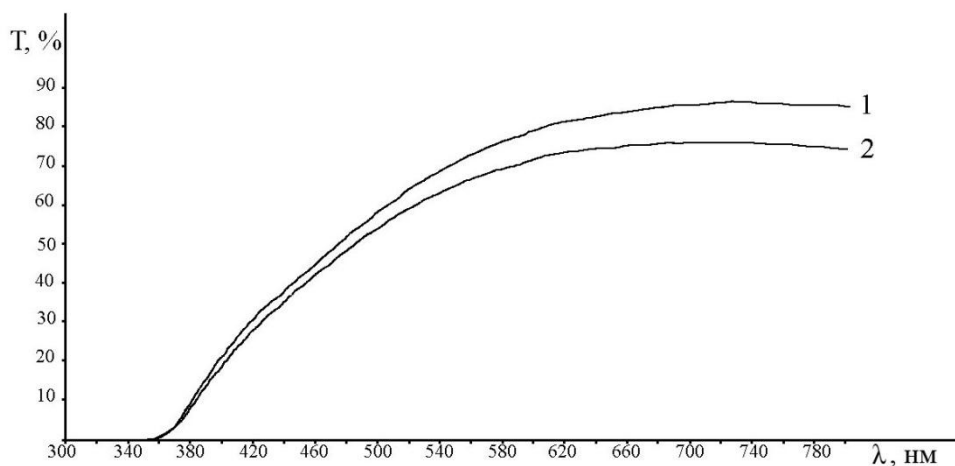


Рис. 48. Спектры пропускания стекла из активированной шихты, где 1 – стекло до термообработки, 2 – стекло после термообработки при 850 °С

Термообработка стекла из неактивированной шихты приводит к смещению границы пропускания в длинноволновую область, а также появлению широкой полосы поглощения в интервале 450 – 600 нм. Причиной данного изменения является частичное восстановление Ti^{4+} до Ti^{3+} . Как показано в главе 5 стекло, сваренное из шихты традиционной гранулометрии, является более восстановленным, чем стекло из механоактивированной шихты. Процесс ликвации способствует сегрегации ионов титана III и проявлению характерной серо-коричневой окраски. Кроме того, интенсивность окрашивания стекла из неактивированной шихты неодинакова по образцу, что говорит о неравномерном распределении титансодержащей стеклофазы.

Повышение температуры до 870 °С сопровождается появлением опалесценции. В этом же интервале на кривых ДСК исследуемых стекол фиксируется начало кристаллизации тиалита, что

позволяет объяснить причину опалесценции выделением его кристаллов. При 900 °С образцы стекла начинают отражать существенную часть видимого спектра и приобретают синюю окраску. Однако в проходящем свете цвет стекла остается коричневым. Содержание оксида титана в стеклах составляет 10 масс. %, поэтому количества выделяющегося титалита недостаточно для полного глушения стекла. По той же причине присутствие титалита не обнаруживается рентгенофазовым анализом. Однако на рентгенограммах образцов стекла, термообработанных в интервале 800 – 950 °С, увеличивается интенсивность фоновых помех.

По мере повышения температуры неоднородности в окраске стекла, сваренного из неактивированной шихты, не только не исчезают, но и проявляются все более четко. При 900 °С на фоне синего окрашивания становятся заметны участки белого цвета, доля которых значительно возрастает при повышении температуры до 950 °С. Данный процесс вызван началом кристаллизации стронциевого анортита, выделяющиеся кристаллы которого имеют белую окраску. Для образцов стекла из неактивированной шихты кристаллизационные процессы преимущественно локализуются в поверхностных слоях. В это же время образцы стекла, синтезированного из активированной шихты, окрашены в синий цвет равномерно по всему объему.

При 1000 °С ситалловые стекла полностью утрачивают прозрачность, а их цвет становится голубым. Рентгенофазовый анализ (рис. 49 и 50) фиксирует в образцах присутствие титалита и стронциевого анортита.

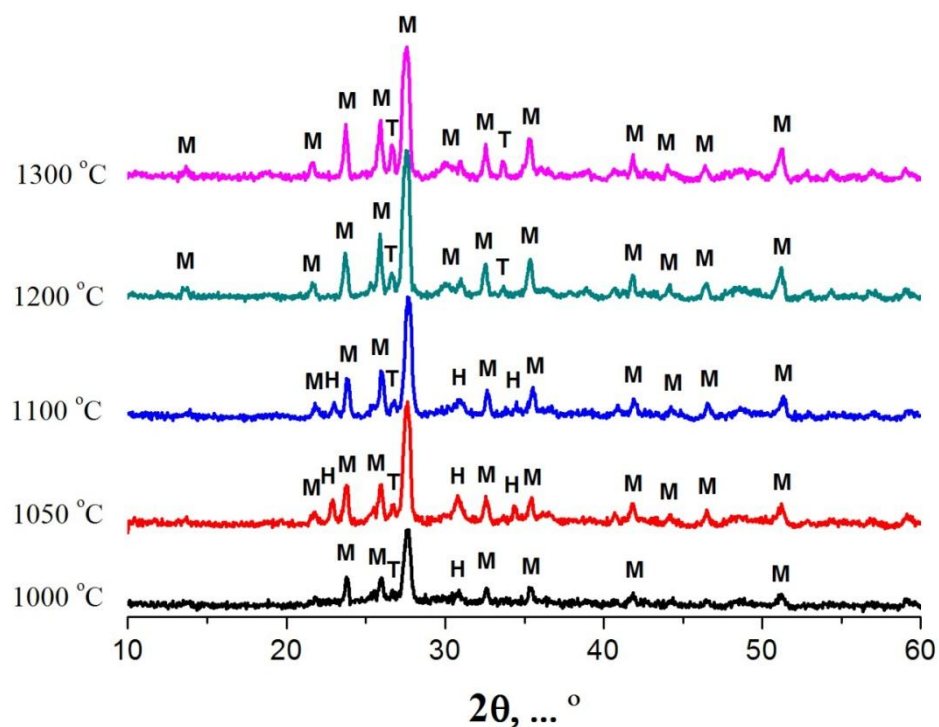


Рис. 49. Рентгенограммы стекла из неактивированной шихты, подвергнутого термической обработке, где Т – Al_2TiO_5 , М – моноклинный $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, Н – гексагональный $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

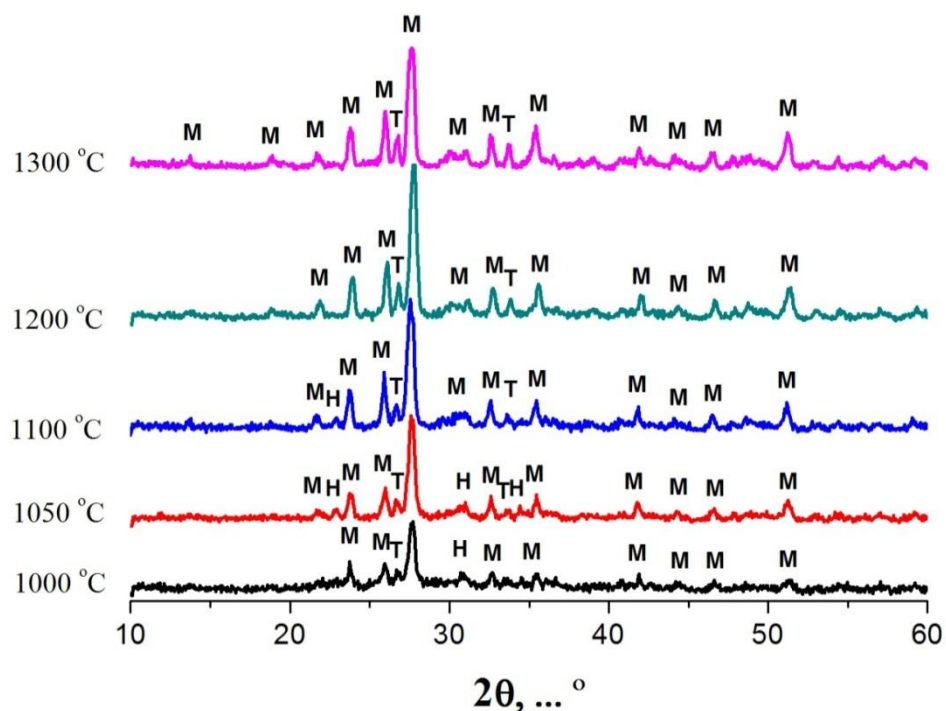


Рис. 50. Рентгенограммы стекла из активированной сухим помолом шихты, подвергнутого термической обработке, где Т – Al_2TiO_5 , М – моноклинный $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, Н – гексагональный $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

В интервале температур 1000 – 1100 °С в ситаллах одновременно существует как моноклинная, так и гексагональная модификации $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Гексагональная форма стронциевого анортита обладает более высоким коэффициентом линейного термического расширения по сравнению с моноклинной формой ($25 \cdot 10^{-7}$ и $80 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ соответственно), что ухудшает термические свойства ситалла. Однако наиболее негативным является наличие у гексагональной формы обратимого фазового перехода при 600 – 800 °С, сопровождающегося изменением объема на 3 % [131]. Это определяет недопустимость присутствия гексагонального стронциевого анортита в ситалле. Рентгенофазовое исследование показало, что наиболее интенсивные рефлексы гексагонального стронциевого анортита наблюдаются при термообработке стекол при 1050 °С. В случае стекла, синтезированного из неактивированной шихты, относительная интенсивность главного пика гексагональной модификации $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ составляет 16,5 %, в случае стекла из активированной шихты – 10 %. Это свидетельствует о более активном образовании гексагонального $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ в стекле из неактивированной шихты. Увеличение температуры термообработки образцов до 1200 °С позволяет исключить кристаллизацию $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ в гексагональной модификации.

Структурные изменения, происходящие в стеклах в интервале 0 – 950 °С, наглядно иллюстрируются с помощью КР-спектроскопии. На кривых комбинационного рассеяния

исходных стекол, полученных из неактивированной и активированной шихты, присутствует одинаковый набор полос (рис. 51 и 52).

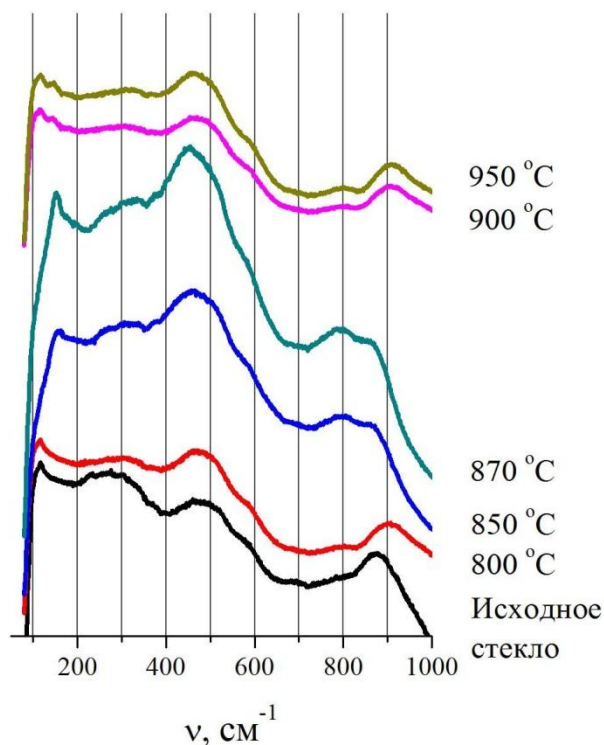


Рис. 51. КР спектры исходного и термообработанного ситаллового стекла, сваренного из неактивированной шихты

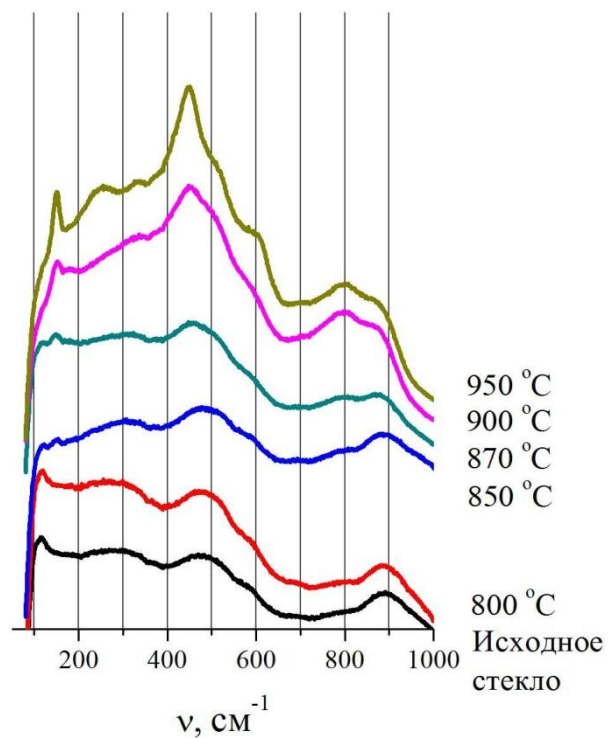


Рис. 52. КР спектры исходного и термообработанного ситаллового стекла, сваренного из активированной шихты

Первая полоса низкочастотной области спектра – бозонный пик, располагается на частоте 115 см^{-1} . Затем следует диффузная полоса с максимумом около 290 см^{-1} , соответствующая колебаниям связей в координационной группировке иона-модификатора, в нашем случае Sr-O [132]. В среднечастотной области присутствует четкий максимум при 480 см^{-1} , соответствующий деформационным колебаниям алюмосиликатной сетки, а менее интенсивная полоса при 800 см^{-1} – ее валентным колебаниям [133, 134]. Полоса низкой интенсивности при 590 см^{-1} отвечает колебаниям связей Al-O-Al [132]. В высокочастотной области присутствует интенсивный максимум при 890 см^{-1} , соответствующий колебаниям $[\text{TiO}_4]$ тетраэдров, встроенных в алюмосиликатную сетку [134-136].

При 800 °C существенных изменений в характере спектров комбинационного рассеяния исследуемых стекол не наблюдалось, что говорит об отсутствии структурных перестроек. По всей видимости, повышение температуры до 800 °C недостаточно для существенного ослабления молекулярных сил притяжения между элементами стекла.

При 850 °C на спектре стекла, сваренного из неактивированной шихты, усиливается полоса при 800 см^{-1} . Согласно [134-136], это говорит о переходе титана из

четырёхкоординированного состояния в шестикоординированное, и прохождении процесса ликвации, в ходе которого формируется алюмотитанатная стеклофаза. При 870 °С наблюдается еще большее усиление пика при 800 см⁻¹, а также фиксируется формирование максимумов при 320 и 440 см⁻¹, соответствующих кристаллическому тиалиту. Однако спектры образцов, термообработанных при 900 и 950 °С, демонстрируют поведение, аналогичное исходному стеклу. Данное явление отражает неоднородное строение стекла, синтезированного на основе грубодисперсной шихты. В нем присутствуют области, настолько разные по составу, что температурные интервалы ликвации и кристаллизации в них смещены на десятки градусов.

В стекле из активированной шихты с ростом температуры наблюдается постепенное изменение структуры. При 850 °С фиксируется начало усиления полосы при 800 см⁻¹, другими словами, начало ликвации. При 870 °С формируются полосы при 320 и 440 см⁻¹. При 900 °С фазовое разделение заканчивается. При 950 °С на спектре присутствует ряд полос, характерных для тиалита: при 240, 320, 440, 600 и 890 см⁻¹. А также начало формирования полос стронциевого анортита: при 250, 520 и 700 см⁻¹.

Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют, что механическая активация стекольной шихты способствует более глубокой гомогенизации стекломассы в процессе стекловарения и позволяет получать стекло повышенной однородности. Это обеспечивает равномерное распределение гетерофазы в ходе ликвации и кристаллизации стекла при получении ситалла.

Выводы по главе 6

1. Показано, что механическая активация стронцийалюмосиликатной шихты как мокрым, так и сухим помолом до удельной поверхности 9500 – 10500 см²/г приводит к увеличению ее варочной способности, в том числе смещает интервал образования высококремнеземистого соединения (стронциевого анортита) в низкотемпературную область на 150 – 200 °С, обеспечивает полное связывание свободного кремнезема при 1400 °С, снижает температуру стеклообразования на 100 °С.

Это позволяет снизить температуру варки тугоплавкого бесщелочного стекла с 1650 до 1550 °С.

2. Механическая активация стронцийалюмосиликатной шихты обеспечивает более раннее связывание ионов переменной валентности в химические соединения и встраивание их в структуру стекольного расплава. Это приводит к уменьшению

восстановительного потенциала стекломассы из активированной шихты, и создает условия, препятствующие восстановлению ионов титана в процессе ситаллизации.

3. Механическая активация стекольной шихты способствует достижению более полной гомогенизации ситаллового стекла в процессе варки по сравнению с неактивированной шихтой. Однородное распределение катализатора кристаллизации (оксида титана) в алюмосиликатной сетке стекла, полученного на основе механоактивированной шихты, способствует формированию однородной стеклокристаллической структуры ситалла, что является необходимым условием для получения качественной стеклокерамики.

Глава 7. Анализ результатов

Согласно современным представлениям о стекловарении, лимитирующим фактором при формировании однородного силикатного расплава является низкая скорость молекулярной диффузии. В пункте 1.2.7 были сформулированы условия интенсификации этого процесса. В ходе проделанной работы теоретически обосновано и экспериментально подтверждено, что механохимическая активация удовлетворяет этим условиям (табл. 16).

Таблица 16. Вклад механохимической активации шихты в интенсификацию процесса формирования стекольного расплава

Требование	Результат механохимической активации
Применение сырьевых материалов в максимально активной форме	Механохимическая активация стекольной шихты посредством тонкого помола приводит к увеличению химической активности ее компонентов за счет концентрации части энергии столкновений в виде дефектов кристаллической решетки. С помощью структурочувствительных методов анализа экспериментально подтверждена частичная аморфизации кварцевого песка (основного тугоплавкого компонента шихты) в ходе его тонкого помола.
Снижение размера зерен сырьевых материалов	Тонкий помол шихты в энергонапряженном помольном агрегате позволяет получать частицы размером 0,2 – 15 мкм, с основной фракцией около 2 мкм.
Обеспечение максимальной однородности стекольной шихты	В ходе совместного тонкого помола, благодаря сложной траектории перемещения измельчаемого материала в помольной камере, достигается высокая гомогенизация сырьевой смеси. Степень гомогенизации соизмерима с крупностью помола. Кроме того, снижение размера зерен шихты уменьшает ее склонность к расслаиванию [78].

Благодаря совокупному действию вышеперечисленных факторов многократно интенсифицируется процесс силикатообразования, что обеспечивает практически полное связывание свободного SiO_2 в высококремнеземистые силикаты (в натрийкальцийсиликатной шихте продуктом такого взаимодействия является девитрит (рис. 52); в стронцийалюмосиликатной шихте – стронциевый анортит (рис. 53)), а также значительное усреднение проваривающейся шихты по химическому составу. При стеклообразовании высококремнеземистые соединения выступают в роли основной тугоплавкой кристаллической фазы. Их растворение происходит значительно легче, чем свободного кремнезема, что во всех случаях приводит к более раннему формированию стекольного расплава.

Стоит отметить, что состав механоактивированной шихты оказывает влияние на силикато- и стеклообразование. Присутствие активного щелочесодержащего компонента (сода) в бинарных смесях «песок – сода» и в натрийкальцийсиликатных шихтах сдвигает начало силикатообразования в сторону низких температур более чем на 200 °С. Вместе с тем большая площадь контакта фаз обеспечивает активное образование щелочесодержащих силикатов, накопление которых создает условия для образования первичного силикатного расплава при температуре плавления наиболее легкоплавких эвтектик (800 и 725 °С). Поэтому в активированных щелочесодержащих шихтах первичный силикатный расплав появляется при температуре на 100 °С ниже, чем в неактивированной шихте (рис. 53).

В механоактивированных бесщелочных шихтах (смесях «песок – мел» и стронцийалюмосиликатных шихтах) начало силикатообразования совпадает с началом диссоциации карбоната щелочноземельного металла (рис. 54).

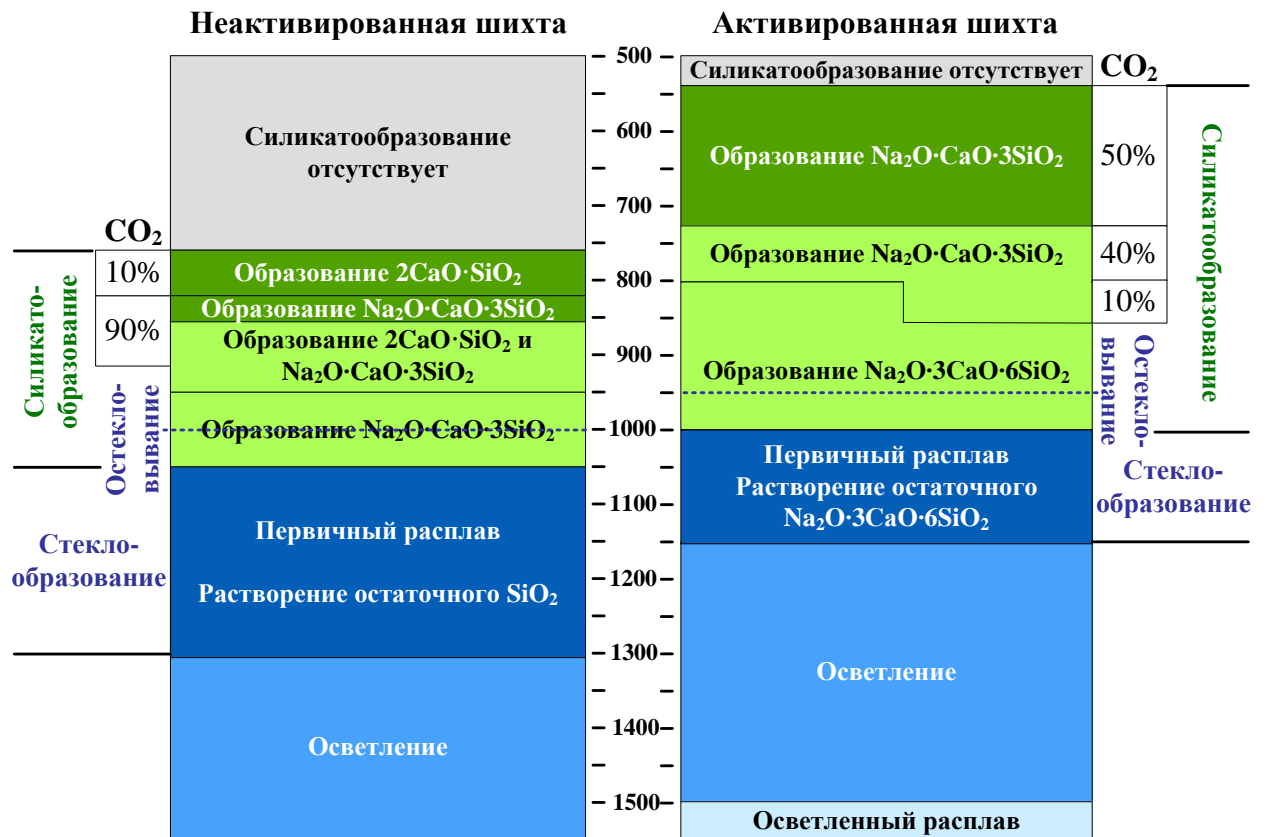


Рис. 53. Схема физико-химических процессов, происходящих в неактивированной и механоактивированной натрийкальцийсиликатной шихте при стекловарении



Рис. 54. Схема физико-химических процессов, происходящих в неактивированной и механоактивированной стронцийалюмосиликатной шихте при стекловарении

В бесщелочных системах температуры плавления эвтектик высоки – более 1200 °С, к этому моменту и в неактивированной шихте успевает сформироваться достаточное для образования эвтектик количество силикатов. В результате появления первичного силикатного расплава и в активированных, и в неактивированных бесщелочных шихтах происходит при одинаковых температурах (рис. 54).

В шихте традиционной гранулометрии по завершении этапа стеклообразования расплав имеет «ячеистое» строение. Размер «ячеек» сопоставим с размером растворяющихся кварцевых зерен [18] и составляет 100 – 500 мкм. Медленная диффузия в высоковязком расплаве силикатов затрудняет гомогенизацию стекломассы. Островные скопления реликтов растворившихся кварцевых зерен обнаруживаются на микрофотографиях сколов натрийкальцийсиликатных стекол, сваренных из неактивированной шихты (рис. 35). Стекла, синтезированные из механоактивированной шихты, не содержат подобных объектов (рис. 36). Влияние способа подготовки шихты на структурочувствительные свойства стекла, такие как функция распределения микротвердости и минимальная прочность, а также на характер кристаллизации ситаллового стекла, полностью согласуются с данными электронной микроскопии.

Экспериментально установлено, что в случае натрийкальцийсиликатных стекол механоактивация не вызывает ухудшения осветления при условии постепенного нагрева шихты от 500 °С до максимальных температур варки.

Таким образом, механохимическая активация стекольной шихты посредством тонкого совместного измельчения ее компонентов в энергонапряженном диспергаторе является эффективным способом интенсификации стекловарения, в результате которого создаются необходимые условия для формирования высокооднородного стекольного расплава. Интенсифицирующее действие механоактивации шихты распространяется на широкий диапазон составов стекла – от щелочисиликатных до бесщелочных алюмосиликатных составов.

При изучении спектральных характеристик стекол, синтезированных из механоактивированных шихт, обнаружен устойчивый эффект смещения окислительно-восстановительного равновесия ионов переменной валентности в сторону окисленной формы. Для натрийкальцийсиликатного стекла из механоактивированной шихты имеет место преобладание окисленной формы иона железа (Fe^{3+}) над восстановленной формой (Fe^{2+}) (рис. 32), для стронцийалюмосиликатного стекла – окисленной формы иона титана (Ti^{4+}) над восстановленной формой (Ti^{3+}) (рис. 46 и 47).

Для приготовления активированных и неактивированных шихт использовались одни и те же сырьевые материалы. Условия варки, выработки и термообработки стекол также были одинаковы. Таким образом, эти параметры не могли определять разницу спектральных характеристик стекол.

В натрийкальцийсиликатных стеклах центрами окраски являются оксиды железа, в стронцийалюмосиликатных стеклах – комплексы железа и титана. Эти красящие ионы входят в состав шихты в окисленной форме: оксид железа III присутствует в качестве примеси в природном кварцевом песке, оксид титана вводили в шихту в виде TiO_2 . Загрязнение шихты металлическим железом в процессе измельчения (в результате намола материала барабана мельницы) было исключено путем футеровки барабанов полиуретаном и использования мелющих тел из высокоплотной циркониевой керамики, обладающей высокой устойчивостью к истиранию и ударным воздействиям. Варку, формование и термообработку стекол из активированных и неактивированных шихт проводили в воздушной атмосфере.

В процессе варки восстановление элементов переменной валентности могло произойти только в результате окислительно-восстановительного взаимодействия с органическими

примесями, содержащимися в природном кварцевом песке, либо с углеродом, который попадает в кварцевый песок при его обогащении.

Известно [125], что восстановление оксида железа (III) в шихте промышленного натрийкальцийсиликатного стекла происходит главным образом на этапе твердофазного силикатообразования и представляет собой взаимодействие в системе «газ – твердое тело». Появление вязкого силикатного расплава приводит к многократному замедлению процесса массопереноса и как следствие «замораживанию» достигнутого окислительно-восстановительного состояния.

Стекольная шихта представляет собой сыпучий материал, в поровом пространстве которого создаются условия для образования «микроклимата», т.е. отделения газа, содержащегося между частицами шихты, от атмосферы печи. В неактивированной шихте оксид железа и органические примеси локализуются на поверхности кварцевых зерен, что определяет создание восстановительных условий вплоть до момента появления первичного расплава при 850 – 900 °С. В натрийкальцийсиликатной шихте, подвергнутой механической активации, первичный расплав появляется раньше, при более низкой температуре (750 – 800 °С). Стоит отметить, что в активированной натрийкальцийсиликатной шихте образование CO_2 в ходе реакций силикатообразования имеет место при температуре на 250 °С ниже, чем в неактивированной шихте. Выделяющийся углекислый газ снижает парциальное давление CO и способствует его удалению из шихты. Кроме того, измельчение способствует равномерному распределению оксидов переменной валентности и восстановителей по всему объему шихты, что вызывает их делокализацию, что, вероятно, и служит основной причиной ингибирования процесса восстановления в случае стронцийалюмосиликатной шихты, подвергнутой механоактивации.

Таким образом, в результате действия вышеизложенных причин механоактивация стекольной шихты создает условия препятствующие восстановлению ионов переменной валентности в процессе варки, что справедливо для натрийкальцийсиликатных и бесщелочных алюмосиликатных систем.

Проведенный комплекс исследований показал, что механохимическая активация стекольной шихты посредством тонкого совместного измельчения ее компонентов в энергонапряженном аппарате-активаторе оказывает многофакторное влияние на состояние сырьевых материалов, процессы физико-химического взаимодействия между ними, происходящие во время варки, что непосредственным образом отражается на свойствах получаемых стекол (табл. 17).

Таблица 17. 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); равномерная ситаллизация

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

Глава 8. Технологические рекомендации по механохимической активации стекольной шихты и варке стекла на ее основе

Участок механической активации стекольной шихты может быть организован непосредственно на стекольном заводе. Технологическая схема производства стекла на основе механоактивированной шихты должна включать в себя следующие операции:

1. Приемка и складирование сырьевых материалов.

Для приготовления стекольной шихты должно выбираться кондиционное сырье. При приемке сырьевых материалов необходима организация входного контроля состава и влажности сырья, на основании которого осуществляется расчет шихты. Сырье хранят в складских помещениях в бункерах или заводской упаковке. Для каждого вида сырья предусматривают отдельный отсек помещения. Перед складированием сырьевые материалы, обладающие твердостью по шкале Мооса более 5 (песок, полевые шпаты, глинозем и т.д.), просеивают через сито № 05. Более мягкие сырьевые материалы – через сито № 08 – 12. Разделение по размеру мягких и твердых сырьевых материалов необходимо для обеспечения равномерной крупности помола. Объем запаса сырья рассчитывается на бесперебойную работу линии в течение 3 – 10 суток.

2. Приготовление механоактивированной шихты.

Со склада сырьевые материалы по транспортирующим устройствам попадают в расходные бункера, из которых производится их отвешивание согласно рецепту шихты. Далее они подаются в аппарат-активатор, где происходит их смешение и диспергирование. Механоактивацию можно осуществлять как по сухому, так и по мокрому способу. К преимуществам сухого способа относятся: отсутствие энергозатрат на удаление технологической влаги, меньший износ футеровки и мелющих тел и, соответственно, меньший намол примесей. К преимуществам мокрого способа – отсутствие пыления.

Современное промышленное оборудование для механической активации представлено тремя основными типами аппаратов – виброцентробежными, бисерными и струйными мельницами.

Виброцентробежная мельница представляет собой две горизонтальные трубы, на две трети объема заполненные мелющими шарами. Трубы совершают круговые колебания с большой амплитудой и скоростью. Это придает мелющим телам ускорение 10 – 20 g. Сквозь трубу в непрерывном или дискретном режиме пропускается измельчаемый материал, который подвергается интенсивному воздействию ударных, истирающих и раздавливающих нагрузок. Это обеспечивает смешение, тонкий помол и механическую активацию измельчаемого материала. Данный тип мельниц позволяет получать частицы размером менее 20 мкм и характеризуется низким уровнем загрязнения измельчаемого материала, например,

намол железа при измельчении кварца составляет около 0,005 %. Производительность этих мельниц – до 3 т/ч. Наличие механохимического эффекта при применении данного типа диспергаторов подтверждено на примере цемента, строительных смесей, пигментов [138]. На территории СНГ виброцентробежные мельницы выпускаются рядом фирм: ФГУП «Сибтекстильмаш Спецтехника Сервис», ООО «Техиндустрия», ООО «Активатор», НП ОДО «Ламел - 777» и другие.

Бисерная мельница состоит из цилиндрической камеры, заполненной на 2/3 объема мелющими телами – бисером. По центральной оси камеры проходит вал с закрепленными на нем дисками-мешалками. Вращаясь, вал приводит в движение мелющие тела. На современном этапе бисер изготавливается на основе ударо- и износостойкой керамики, например, из оксида циркония. Бисерные мельницы применяются в основном для измельчения суспензий, и позволяют получать частицы размерами менее 20 мкм. Производительность – до 5 т/ч [113], [139]. В России производителями подобного оборудования являются: ООО «Текса Химмаш НПО», ООО «Свк НПФ», ООО «Диспод НПП» и другие.

Струйная мельница реализует принцип измельчения частиц при столкновении друг с другом в псевдооживленном слое, с помощью потоков воздуха или пара высокого давления. Измельчение происходит в размольной камере, в которую через сопла подают сжатый воздух или перегретый пар. Скорость входящих в псевдооживленный слой потоков воздуха составляет 400—700 м/с, пара – до 1200 м/с, что создает высокую энергию столкновения частиц и обеспечивает дисперсность измельченного материала менее 40 мкм, производительность до 5 т/ч.

По строению рабочей камеры современные струйные мельницы делят на три типа: с цилиндрической, спиральной и кольцевой камерой [139]. В мельницах с цилиндрической камерой сопла располагаются на одном уровне по высоте, ближе ко дну камеры. Геометрия размещения должна обеспечивать взаимную компенсацию потоков газа, что позволяет сконцентрировать измельчаемый материал в центре камеры и исключить износ ее стенок. Недостатком данного технологического решения является накопление и налипание части измельчаемого материала на дне камеры.

В спиральных струйных мельницах цилиндрическая камера уплощена. Сопла располагаются на внешней стенке под углом к радиусу, направляя движение измельчаемого материала по кругу. В кольцевых мельницах размольная камера имеет форму тора, а сопла также активируют движение измельчаемого материала по кругу. Такая конструкция исключает проблему налипания порошка, однако увеличивает износ стенок камеры (намол). К другим особенностям струйных мельниц относится необходимость в классификаторе

частиц и системы аспирации. В России производителем струйных мельниц является ЗАО «Новые Технологии».

3. Компактирование механоактивированной шихты.

Для предотвращения пыления тонкомолотой шихты ее подвергают компактированию. Выбор способа компактирования определяется средой измельчения. В случае сухого помола механоактивированную шихту целесообразно подвергать гранулированию окатыванием на тарельчатом грануляторе или прессованию на валковом прессе. После компактирования для удаления избытка влаги производится сушка шихты. После мокрого измельчения непрерывно перемешиваемая суспензия разливается по разборным поддонам и высушивается в туннельной сушилке.

4. Варка механоактивированной шихты.

Высушенная шихта по транспортеру подается в загрузочное устройство стекловаренной печи. Главной особенностью механоактивированных шихт является высокая химическая активность, обеспечивающая практически полное связывание свободного кремнезема в силикаты, интенсификацию стадий стеклообразования и гомогенизации.

Для максимальной реализации преимущества высокой химической активности механоактивированной шихты в процессе варки необходимо создание таких условий, при которых силикатообразование протекало бы наиболее полно. Одним из путей решения поставленной задачи является организация варки стекла в тонком слое [140] в условиях градиентного нагрева шихты (заявка на изобретение № 2014114840, рис. 55).

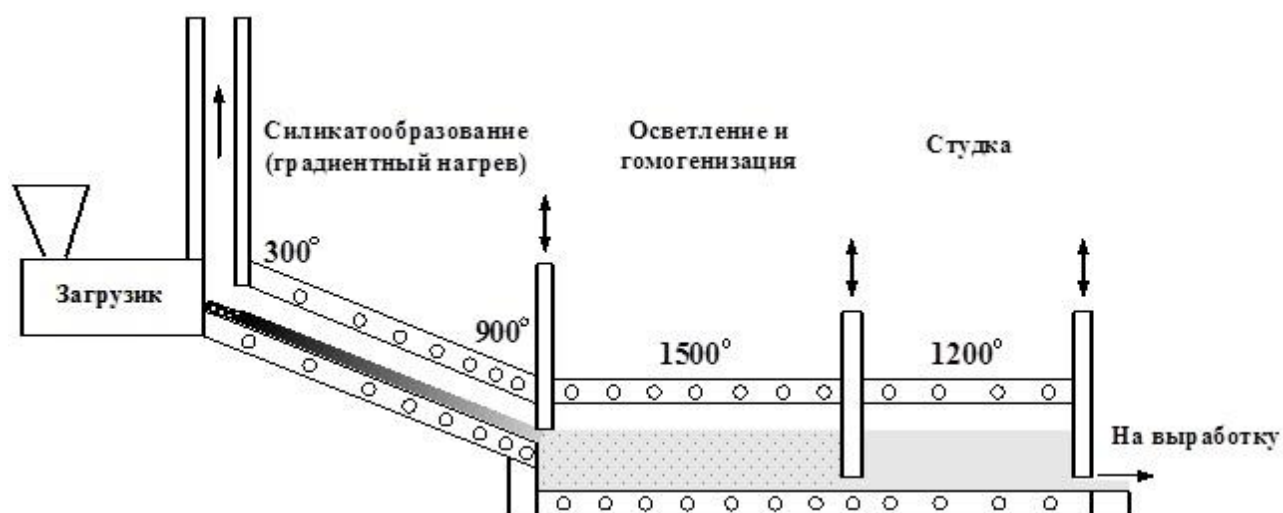


Рис. 55. Схема печи для варки механоактивированной шихты

Для обеспечения равномерного прогрева толщина слоя шихты не должна превышать 5 – 7 см. Скорость подъема температуры в печи необходимо подбирать таким образом, чтобы

исключить вспенивание, так как в противном случае осветление полученного расплава будет весьма затруднительным. Конечная температура градиентного нагрева определяется моментом завершения силикатообразования и зависит от состава шихты (для натрийкальцийсиликатной шихты она составляет 850 – 950 °С, для стронцийалюмосиликатной шихты – 1300 °С).

В зоне гомогенизации и осветления стекломасса пребывает при максимальной температуре варки. Глубина расплава не должна затруднять прогрев придонных слоев и замедлять осветление, что реализуется при глубине бассейна в 10 – 30 см. Зона студки отделяется от остальной части печи протоком.

Перспективной областью применения предлагаемого способа организации стекловарения является малотоннажное производство специальных видов стекол. Среди практических задач, которые могут быть решены предлагаемым способом, наиболее актуальными являются:

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

Общие 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 °С; 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.

Список литературы

- 1 Гулюян Ю.А., Технология стекла и стеклоизделий: Учеб. для средних специальных учебных заведений. – Владимир: Транзит-Икс, 2003. – 480 с.
- 2 Гулюян Ю.А., Твердение стекла при формовании // Стекло и керамика. - 2004. - № 1. - С. 3- 7.
- 3 Кишель Х., Обоснование возможности разработки одноступенчатого процесса формования бутылок // Стекло и керамика. - № 2. - 1013. - С. 24 - 25.
- 4 Павлушкин Н.М., Основы технологии ситаллов: учеб. пособие для вузов. - 2-е изд. перераб. и доп. - М.: Стройиздат, 1979. - 360 с.
- 5 Шелюбский В.И., Однородность стекла и метод ее определения: VX Международный конгресс по стеклу. - Т. За. - Ленинград. - 1989. - С. 35 - 39.
- 6 Алексеев Н.Е., Гапонцев В.И., Жаботинский М.Е. Лазерные фосфатные стекла. - М.: Наука, 1980. - 352 с.
- 7 Павлушкин Н.М., Химическая технология стекла и ситаллов: Учеб. для вузов. - М.: Стройиздат, 1983, - 432 с.
- 8 Казьмина О.В., Химическая технология стекла и ситаллов: Учеб. пособие. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. – 184 с.
- 9 Бутт Л.М., Полляк В.В. Технология стекла. - М.: Государственное издательство литературы по строительству, архитектуре и строительным материалам, 1960, - 419 с.
- 10 Китайгородский И.И, Качалов Н.Н., Варгин В.В. Технология стекла / Под. ред. Китайгородского И.И. - М.: Государственное издательство литературы по строительству, архитектуре и строительным материалам, 1961, - 623 с.
- 11 Полляк В.В., Саркисов П.Д., Солинов В.Ф. Технология строительного и технического стекла и шлакоситаллов. - М.: Стройиздат, 1983. - 432 с.
- 12 Панкова Н.А., Михайленко Н.Ю. Стекольная шихта и практика ее приготовления: Учебное пособие. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1997. 80 с.
- 13 Горшков В.С., Савельев В.Г., Федоров Н.Ф. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений: Учеб. для вузов. – М.: Высш. шк., 1988. – 400 с.
- 14 Куколев Г.В., Химия кремния и физическая химия силикатов. - М.: Высшая шк., 1966 г. - 464 с.
- 15 Аппен А.А., Химия стекла. – Л.: Химия, 1970. – 352 с.
- 16 Шелби Дж., Структура, свойства и технология стекла: Пер. с англ. Е.Ф. Медведева. – М.:

- Мир, 2006. – 288 с.
- 17 Государственный научно-исследовательский институт стекла, Справочник по производству стекла: В 2 т. - Т. 2 / Под ред. Китайгородского И.И. и Сильвестровича С.И. - М.: Государственное издательство литературы по строительству, архитектуре и строительным материалам, 1963, - 816 с.
 - 18 Гуляян Ю.А., Физико-химические основы технологии стекла: Учеб. для средних специальных учебных заведений. – Владимир: Транзит-Икс, 2008. – 736 с.
 - 19 Панкова Н.А., Михайленко Н.Ю. Теория и практика промышленного стекловарения: Учеб. пособие. - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2000. - 102 с.
 - 20 Павлушкин Н.М., Попович Н.В., Курцева Н.Н. Исследование процессов силикатообразования, протекающих при нагревании пятикомпонентной шихты состава листового стекла // Стекло и керамика. - 1979. - № 3. - С. 10-11.
 - 21 Дельмон Б., Кинетика гетерогенных реакций: пер. с французского Н.М. Бажина, Э.Г. Малыгина, В.М. Бердникова / под.ред. В.В. Болдырева. - М.: Мир, 1972. - 554 с.
 - 22 Тен Б.Я., Диффузионный массообмен при растворении кремнезема в расплавах $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ // Стекло и керамика. - 2004. - № 3. - С. 5 - 7.
 - 23 Тен Б.Я., Методика расчета коэффициентов диффузии SiO_2 по кинетическим кривым растворения зерен кремнезема // Стекло и керамика. - 2004. - № 4. - С. 13 - 14.
 - 24 Тен Б.Я., Обобщенный универсальный расчет коэффициентов диффузии SiO_2 в расплавах системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ // Стекло и керамика. – 2004. - № 9. – С 11 - 13.
 - 25 Бесков В.С., Сафронов В.С. Общая химическая технология и основы промышленной экологии: Учеб. для вузов. - М.: Химия, 1999. - 472 с.
 - 26 Ботвинкин О.К., Шпильков Е.М. О механизме стеклообразования // Стекло и керамика. - 1956. - № 10. - С. 1 - 5.
 - 27 Данильченко Е.П., Кинетика процесса стеклообразования содовых и сульфатных шихт // ДАН. - 1952. - т. XXXVI. - № 6. - С. 1175 - 1178.
 - 28 Гуляян Ю.А., Химическое взаимодействие компонентов при получении стеклообразующего расплава // Стекло и керамика. - 2003. - № 8. - С. 3 - 5.
 - 29 Гуляян Ю.А., Поверхностные явления в технологии стекла // Стекло и керамика. - 2006. - № 5. - С. 11 - 18.
 - 30 Гуляян Ю.А., Явления переноса в технологии стекла // Стекло и керамика. - 2007. - № 11. - С. 7 - 14.

- 31 Hрма P., Marcial J. Dissolutin retardetion of solid silica during glass-batch melting // J. Non-Cryst. Solids. - 2011. - V. 357. - P. 2954 - 2959.
- 32 Смирнов В.Г., Семин М.А. Вязкость стекла: Учеб. пособие - М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1987. - 64 с.
- 33 Гулюян Ю.А., Некоторые особенности явлений переноса в стекловаренных печах // Стекло и керамика. - 2009. - № 6. - С. 3 - 7.
- 34 Анфилогов В.Н., Бобылев И.Б., Быков В.Н. Строение силикатных расплавоов // Физика и химия стекла. - 1987. - Т. 13. - № 3. - С. 328 - 333.
- 35 Татаринцев Б.В., Шашкин В.С. Устранение свилей при ламинарном течении стекломассы // Физика и химия стекла. - 1984. - Т. 10. - № 4. - С. 455 - 460.
- 36 Панкова Н.А., Исследование механизма процесса осветления стекломассы в промышленных условиях. Дисс....докт. техн. наук. М., 1978. - 404 с.
- 37 Славянский В.Т., Газы и пузыри в стекле // Физика и химия стекла. - 1978. - Т. 4. - № 3. - С. 279-253.
- 38 Езиков В.И., Чучмарев С.К., Олекса В.С. О локализации групп ОН- в оксидном расплаве // Физика и химия стекла. - 1988. - Т. 4. - № 14. - С. 627-630.
- 39 Булер П., Вайсман Р. О термодинамике взаимодействия расплавов оксидных стекол с газовой фазой // Физика и химия стекла. - 1994. - Т.20. - №3. - С. 329-340.
- 40 Бабинец И.Д., Левитин Л.Я., Панкова Н.А. Некоторые особенности изменения содержания газа в стекломассе по длине ванн печей листового стекла // Физика и химия стекла. - 1978. - Т. 4. - № 2. - С. 221-225.
- 41 Панкова Н.А., Изучение взаимосвязи между количествами различных газов при выделении их из стекломассы // Физика и химия стекла. - 1978. - Т. 4. - № 6. - С. 734-738.
- 42 Аткарская А.Б., Быков В.Н., Игуменцева М.А. Влияние основности на осветление свинцово-силикатных стекол // Стекло и керамика. - 2004. - № 10. - С. 19-21.
- 43 Аткарская А.Б., Влияние окислительно-восстановительного потенциала на склонность стекла к образованию пузырей // Стекло и керамика. - 2010. - № 4. - С. 3-8.
- 44 Панкова Н.А., Левитин Л.Я. Влияние состава газовой среды стекловаренных печей на растворимость газов в листовом стекле // Физика и химия стекла. - 1976. - Т. 2. - № 2. - С. 162-170.
- 45 L. Nemes, Refining in the glassmelting process // J. of Amer. Ceram. Soc. - 1977. - V. 60. - № 9-10. - P. 436 - 440.

- 46 F. Pigeonneau, Mechanism of mass transfer between a bubble initially composed of oxygen and molten glass // International Journal of Heat and Mass Transfer. - 2011. - № 54. - P. 1448 - 1455.
- 47 Hirma P., Barton J., Tolt T.L. Interaction between solid, liquid and gas during glass batch melting // J. Non-Cryst. Solids. - 1986. - V. 84. - P. 370 - 380.
- 48 Hirma P., Marcial J., Swearingen K.J. Conversion of batch to molten glass, II: Dissolution of quartz particles // J. Non-Cryst. Solids. - 2011. - V. 357. - P. 820 - 828.
- 49 L. Nemeš, M. Muhlbauer. Mathematical model of bubble behavior during refining of glass melts // J. Non-Cryst. Solids. - 1980. - V. 35 & 36. - P. 593 - 598.
- 50 J. I. Ramos, Behavior of multicomponent gas bubbles in glass melts // J. Am. Ceram. Soc. - 1986. - V. 69. - № 2. - P. 149 - 154.
- 51 F. Pigeonneau, Mass transfer of a rising bubble in molten glass with instantaneous oxidation-reduction reaction // Chemical Engineering Science. - 2009. - № 64. - P. 3120 - 3129.
- 52 F. Pigeonneau, Shrinkage of an oxygen bubble rising in a molten glass // Chemical Engineering Science. - 2010. - № 65. - P. 3158 - 3168.
- 53 Севастьянов Р.И., Роль конвекции в стекловаренных печах // Стекло и керамика. - 2004. - №5. - С. 6-8.
- 54 Попов В.В., Филипова Г.И. Движение газового пузырька в циркуляционных потоках стеклоплавильной ванны // Физика и химия стекла. - 1980. - Т.6. - №1. - С. 110-113.
- 55 Крашенинникова Н.С., Уплотнение как способ улучшения технологических свойств стекловаренных шихт. Вопросы теории и практики: монография / Н.С. Крашенинникова, О.В. Казьмина. - Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. - 168 с.
- 56 Дерябин В.А., Ворошилова И.Г., Шварц О.А. Капиллярно-Кристаллизационная прочность компонентов стекловаренной шихты // Стекло и керамика. - 2001. - № 9. - С. 7 - 10.
- 57 Дерябин В.А., Фарафонтова Е.П., Малыгина О.Л. Особенности взаимодействия частиц стекловаренной шихты через прослойки двухкомпонентных растворов // Стекло и керамика. - 2005. - № 2. - С. 7 - 9.
- 58 Дерябин В.А., Малыгина О.Л., Фарафонтова Е.П. Взаимодействие частиц стекловаренной шихты через прослойки калийсодержащих соединений // Стекло и керамика. - 2006. - № 2. - С. 8- 10.
- 59 Литвин В.И., Токарев В.Д., Ячевский А.В. Оптимизация физико-химических процессов при приготовлении стекловаренной шихты и оценка влияния ее влажности на эффективность процесса варки стекла // Стекло и керамика. - 2010. - № 8. - С. 19 - 23.
- 60 Маневич В.Е., Субботин К.Ю., Токарев В.Д. и др. Физико-химические процессы при

- транспортировке и хранении стекольной шихты // Стекло и керамика. - 2003. - № 11. - С. 3- 5.
- 61 Репа А.Г., О кинетике стеклообразования // Стекло и керамика. - 1953. - № 1. - С. 23 - 27.
- 62 Жузе Т.Б., Михайлова-Богданская З.А., Полляк В.В. Исследование стадий провара шихты при разных температурах // Стекло и керамика. - 1973. - № 1. - С. 4 - 6.
- 63 Мовсесян М.С., Манукян М.Е., Сорокина Э.М. Гранулирование и брикетирование стекольной шихты на основе ереванита // Стекло и керамика. - 1974. - № 4. - С. 9 - 10.
- 64 Щербаков А.А., Бовыкина Е.И., Колотилова И.В. Использование уплотненной шихты в производстве электровакуумных стекол // Стекло и керамика. - 1989. - № 7. - С. 24 - 25.
- 65 Крашенинникова Н.С., Физико-химические процессы при уплотнении стекольных шихт и совершенствование технологии их приготовления. Дисс....докт. техн. наук. Томск, 2007. - 326 с.
- 66 Минько Н.И., Лавров Р.В., Варавин В.В. Гидроксид натрия в стекольной технологии // Стеклопрогресс - XXI: Научные доклады. сб. - Саратов: ООО "Издательство "КУБиК", 2010. - С. 130 - 135.
- 67 А.с. 1404469 СССР, МКИ С 03 В 1/00 Способ получения компактированной стекольной шихты / В.Г. Калыгин, К.В. Нагулевич, Ю.И. Колесов и др. - № 4169929/29-3. - Заявл. 30.12.86; Опубл. 23.06.89, Бюл. № 23.
- 68 А.с. 1609747 СССР, МКИЗ С 03 В 1/00. Способ приготовления стекольной шихты / В.Г. Калыгин, О.С. Чехов, Н.А. Мамина и др. - №4495623/23-33; Заявл. 13.10.88; Опубл. 30.11.90, Бюл. № 44.
- 69 Крашенинникова Н.С., Казьмина О.В., Фролова И.В. Фазовые превращения в увлажненных стекольных шихтах // Стекло и керамика. - 2002. - № 12. - С. 39 - 42.
- 70 Калыгин В.Г., Козлова Л.Н., Чехов О.С. Механохимические эффекты при структурообразовании компактированной шихты // Стекло и керамика. - 1990. - № 8. - С.13-15.
- 71 Глинка Н.Л., Общая химия: Учеб. пособие для вузов / Под. ред. А.И. Ермакова. - изд. 30-е, испр. - М.: Интеграл-пресс, 2003. - 728 с.
- 72 Патент 2295503 РФ., МПК С 03 В 1/02. Способ подготовки стекольной шихты / Н.С. Крашенинникова, И.В. Фролова, О.В. Казьмина; Томский политехнический университет. - № 2005133163/03; Заявл. 27.10.2005; Опубл. 20.03.2007, Бюл. № 8.
- 73 Патент 2464240 РФ, МПК С 03 В 1/02. Способ подготовки стекольной шихты / В.С. Бессмертный, Н.И. Минько, А.А. Черникова и др.; Белгородский государственный

- технологический университет им. В.Г. Шухова. - №201111310/03; Заявл. 05.04.2011; Оpubл. 20.10.2012.
- 74 Патент 2472720 РФ, МПК С 03 В 1/02. Способ подготовки стекольной шихты / В.С. Бессмертный, А.А. Черникова, О.Н. Бахмутская и др.; Белгородский университет кооперации, экономики и права. - №2011111828/03; Заявл. 29.03.2011; Оpubл. 20.01.2013.
- 75 А.с. 996337 СССР, МКИ С 03 В 1/00. Способ подготовки стекольной шихты / В.И. Назаров, В.Г. Калыгин, О.С. Чехов и др.; Московский инс-т химического машиностроения. - №3312236/29-33; Заявл. 03.07.81; Оpubл. 15.02.83, Бюл. № 6.
- 76 А.с. 1715716А1 СССР, МКИ С 03 В 1/02. Способ приготовления гранулированной стекольной шихты / Л.Е. Соловьева, Н.И. Водопьянов, Н.А. Панкова; Государственный научно-исследовательский институт стекла. - №4739083/33; Заявл. 22.09.89; Оpubл. 29.02.92, Бюл. № 8.
- 77 Place J., Wet-batching with caustic soda in glass manufacture // *Glstekn. Tidskr.* 1976/ - V. 31. - № 4. - P. 69 - 70.
- 78 Сулименко Л.М., Альбац Б.С. Агломерационные процессы в производстве строительных материалов. - ВНИИЭСМ, 1994. - 297 с.
- 79 А.с. 1432017 А1, МКИ С 03 В 1/00. Способ приготовления стекольной шихты / Ф.Ф. Росинский, А.А. Щербаков, И.А. Данилова и др. - № 4114247/29-33; Заявл. 08.09.86; Оpubл. 23.10.88, Бюл. № 39.
- 80 Патент 2300504 РФ, МПК С 03 В 1/02. Способ подготовки шихты для производства стекла / Н.С. Крашенинникова, И.В. Фролова, О.В. Казьмина; Томский политехнический университет. - № 2005133163/03; Заявл. 27.10.2005; Оpubл. 10.06.2007, Бюл. № 16.
- 81 Калыгин В.Г., Чехов О.С., Козлова Л.Н., Панкова Н.А. Компактирование шихты для листового стекла // *Стекло и керамика*. - 1985. - № 3. - С. 3 - 5.
- 82 Мелконян Р.Г., Аморфные горные породы - новое сырье для стекловарения и строительных материалов / Под. общей ред. И.И. Мазурина. - М.: НИИ Природа, 2002. - 388 с.
- 83 Мелконян Р.Г., Гидротермальная переработка аморфных горных пород // *Стеклопрогресс - XXI: Научные доклады. сб.* - Саратов: ООО "Три А", 2002. - С. 41 - 48.
- 84 Патент 2291114 РФ, МПК С 03 В 1/00. Способ получения синтетического сырьевого материала для производства стекла / К.А. Аблязов, Л.Н. Бондарева, Е.П. Гордон и др.; ОАО "СИС"; ОАО "Каустик". - № 2005105765/03; Заявл. 01.03.2005; Оpubл. 10.01.2007, Бюл. № 1.

- 85 А.с. 662493 СССР, МКИ С 01 В 33/20. Способ получения комплексного сырья для стекловарения / Г.С. Мелконян. - № 2162452/23-26; Заявл. 29.07.75; Опубл. 15.05.79, Бюл. № 18.
- 86 Патент 2291115 РФ, МПК С 03 В 1/00. Способ получения синтетического сырьевого материала для производства стекла / К.А. Аблязов, Л.Н. Бондарева, Е.П. Гордон и др.; ОАО "СИС"; ОАО "Каустик". - № 2005116061/03; Заявл. 26.05.2005; Опубл. 10.01.2007, Бюл. № 1.
- 87 Сулименко Л.М., Общая технология силикатов. - М.: ИНФРА - М, 2004. - 336 с.
- 88 Дешко Ю.И., Креймер М.Б., Крыхтин Г.С. Измельчение материалов в цементной промышленности. - М.: Издательство литературы по строительству, 1966. - 271 с.
- 89 Беляков А.В., Сигаев В.Н. Физико-химические основы процессов механического измельчения неорганических неметаллических материалов: Учеб. пособие. - М.: Издательский центр РХТУ им. Менделеева, 2001. - 60 с..
- 90 Романовский М.Б., Влияние степени измельчения шихты на процесс варки стекла. Дис... канд. техн. наук. - М., 1959 - 153 с.
- 91 Стекло, / Под. ред. П.П. Будникова и А.М. Черепанова. - М.: Издательство иностранной литературы, 1963. - 279 с.
- 92 Матвеев М.А., Койфман И.С., Гречаник Л.А. Вибрационное измельчение песка и применение его для варки боросиликатного стекла // Стекло и керамика.- 1956.- № 11.- С.3-9.
- 93 Горина И.Н., Аблязов К.А., Бондарева Л.Н., Зверев Ю.В. Интенсификация ревкций силикатообразования // Стеклопрогресс - XXI: Научные доклады. сб. - Саратов: ОАО "Приволжское книжное издательство", 2005. - С. 50 - 53.
- 94 Жерновая Н.Ф., Третьяков И.В., Жрновой Ф.Е. Ультрадисперсная шихта для малощелочных алюмоборосиликатных стекол // Стекло и керамика. - 2012. - № 11. - С. 20-24.
- 95 Казьмина О.В., Физико-химические закономерности получения пеностеклокристаллических материалов на основе кремнеземистого и алюмосиликатного сырья: Дисс.... докт. техн. наук / О.В. Казьмина; Томский политехнический университет. - Томск, 2010. - 350 с.
- 96 Казанцева Л.К., Юсупов Т.С., Лыгина Т.З. и др. Пеностекло из механоактивированных бедных цеолитсодержащих пород // Стекло и керамика. - 2013. - № 8. - С. 3-7.
- 97 Солинов В.Ф., Новая технология получения мелкодисперсной стекольной шихты и

- способ варки из нее стекла // Стекло и керамика. - 2005. - № 2. - С. 3-6.
- 98 Р. Патент 004516 Евразийская патентная организация, МПК С 03 В 5/00. Способ варки стекла / В.Ф. Солинов. - № 200301027; Заявл. 11.04.2003; Опубл. 29.04.2004.
- 99 Болдырев В.В., Механохимия и механическая активация твердых веществ // Успехи химии. - 2006. - Т. 75. - № 3. - С. 203 - 216.
- 100 Молчанов В.И., Селезнева О.Г., Жирнов Е.Н. Активация минералов при измельчении. - М.: Недра, 1988. - 208 с.
- 101 Аввакумов Е.Г., Механические методы активации химических процессов. - 2-е изд. перераб. и доп. - Новосибирск: Наука, 1986. - 305 с.
- 102 Молчанов В.И., Юсупов Т.С. Физические и химические свойства тонкодиспергированных минералов. - М.: Недра, 1981. - 161 с.
- 103 Ходаков Г.С., Физика измельчения. - М.: Наука, 1972. - 307 с.
- 104 Takecs L., McHenry J.S. Temperature of the milling balls in shaker and planetary mills // J. Mater. Sci. - 2006. - V. 41. - P. 5246 - 5249.
- 105 Болдырев В.В., Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ. - Новосибирск: Наука, 1983. - 65 с.
- 106 Burns J.N., Bredig M.A. Transformation of calcite to aragonite by grinding // J. Chem. Phys. - 1956. - V. 25. - P. 1291 - 1295.
- 107 Nordswood D.O., Lewis D Transformation of vaterite to calcite during grinding // Amer. Mineralogist. - 1968. - V. 53. - P. 2089 - 2090.
- 108 Ходаков Г.С., Тонкое измельчение строительных материалов. - М.: Издательство литературы по строительству, 1972. - 239 с.
- 109 Механохимический синтез в неорганической химии., Сб. науч. тр.; под ред. Е.Г. Аввакумова. - Новосибирск: Наука, 1991. - 225 с.
- 110 Balaz P., Dutcova E. Fine milling in applied mechanochemistry // Minerals Engineering. - 2009. - V. 22. - P. 681 - 694.
- 111 Болдыревы В.В., Аввакумов Е.Г. Механохимия твердых неорганических веществ // Успехи химии. - 1971. - Т. XL. - Вып. 10. - С. 1835 - 1856.
- 112 Фролов Ю.Г., Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Учеб. для вузов. - 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Химия, 1988. - 464 с.
- 113 He M., Forssberg E. Influence of slurry rheology on stirred media milling of quartzite // Int. J. Miner. Process. - 2007. - V. 84. - P. 240 - 251.

- 114 Пивинский Ю.И., Ромашин А.Г. Кварцевая керамика. - М.: Металлургия. - 1974, 264 с.
- 115 Кочегаров Г.Г., Влияние поверхностно-активных веществ на деструкцию кварца при диспергировании // Конденсированные среды и межфазные границы. - 2013. - Т.15. - №3. - С. 282 - 287.
- 116 Сиденко П.М., Измельчение в химической промышленности. Изд. 2-е перераб. - М.: Химия, 1977. - 368 с.
- 117 Вибрационное измельчение материалов, / ВНИИТИСМ - М.: Государственное издательство литературы по строительным материалам, 1956. - 67 с.
- 118 Павлушкин Н.М., Сентюрин Г.Г., Ходаковская Р.Я. Практикум по технологии стекла и ситаллов - 2-е изд. перераб. и доп. - М.: Издательство литературы по строительству, 1970. - 512 с.
- 119 Гузман И.Я., Практикум по технологии керамики. - учеб. пособие. - М.: ООО РИФ "Стройматериалы", 2005. - 195 с.
- 120 ОСТ, 3-6403-88 Стекло оптическое. Политермический метод определения кристаллизации стекла и этапов плавления шихты. - М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1988. - 20 с.
- 121 СТП, Методика 1.232.46-87. Определение предела прочности стека при центрально-симметричном изгибе.
- 122 Плюшина И.И., Инфракрасные спектры минералов. - М.:Изд-во МГУ, 1976. - 175 с.
- 123 Технические науки - от теории к практике:, сборник статей по материалам XXIV международной заочной научно-првктической конференции. (7 августа 2013 г.). - Новосибирск: Изд. "СибАК", 2013. - С.94 - 106.
- 124 Zaitsev A.I., Shelkova N.E., Mogutnov B.M. Thermodynamics of Na₂O-SiO₂ melts // Neorg. Mater. - 2000. - V. 36. - № 6. - P. 529 - 543.
- 125 Гулюян Ю.А., Условия превращения и равновесия оксидов железа при варке стекол // Стекло и керамика. - 2004. - № 1. - С. 3 - 5.
- 126 Бирюков Д.Ю., Зацепин А.Ф., Кортвов В.С. Влияние точечных дефектов поверхностного слоя на прочностные характеристики стекол // Физика и химия стекла. - 2001. - Т. 27. - № 4. - С. 503 - 512.
- 127 Narottam P. Bansal, Mechanical behavior of silicon carbide fiber-reinforced strontium aluminosilicate glass-ceramic composites // Materials Science and Engineering. - 1997. - № A231. - P. 117-127.
- 128 Beall G.H., Refractory glass-ceramics based on alkaline earth aluminosilicates // Journal of the

- European Ceramic Society. - 2009. - V. 29. - P. 1211-1219.
- 129 Бобкова Н.М., Силич Л.М. Бесщелочные ситаллы и стеклокристаллические материалы. - Минск: Наука и техника. - 1992. - 278 с.
- 130 Ходаковская Р.Я., Химия титансодержащих стекол и ситаллов. - М.:Химия, 1978. - 288 с.
- 131 Yun-Mo Sung, Sungtae Kim. Sintering and crystallization of off-stoichiometric $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ glasses // Journal of materials science. - 2000. - V. 35. - P. 4293 - 4299.
- 132 Merzbacher C.I., White W.B. The structure of alkaline earth aluminosilicate glasses as determined by vibrational spectroscopy // Journal of Non-Crystalline Solids. - 1991. - V. 130. - P. 18 - 34.
- 133 Bertolussa A., Fangano C., Morelli M.A. Raman and infrared spectra on silica gel evolving towards glass // Journal of Non-Crystalline Solids. - 1982. - V. 48. - P. 117 - 128.
- 134 Chuvaeva T.I., Dymshits O.S., Petrov V.I. Low-frequency Raman scattering of magnesium aluminosilicate glasses and glass-ceramics // Journal of Non-Crystalline Solids. - 2001. - V. 282. - P. 306 - 316.
- 135 Bae S.J., Kang Uk., Dymshits O. Raman spectroscopy study of phase transformations in titania-containing lithium aluminosilicate glasses doped with CoO // Journal of Non-Crystalline Solids. - 2005. - V. 351. - P. 2969 - 2978.
- 136 Golubcov V.V., Dymshits O.S., Petrov V.I. Small-angle X-ray scattering and low-frequency Raman scattering study of liquid phase separation and crystallization in titania-containing glasses of the $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ System // J.of Non-Cryst. Sol. - 2005. - V.351.- P. 711-721.
- 137 Минько Н.И., Роль сульфата в технологии стекла // Материалы конференции "Стекло и современные технологии XXI века" в рамках выставки "СтеклоЭкспо - 2011" - [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://steklosouz.ru/static/mash2011.html>.
- 138 Кузьмина В.П., Виброцентробежные мельницы. Принцип воздействия на формирование свойств полупродуктов сухих строительных смесей [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.masterbetonov.ru/content/view/16009/290/>.
- 139 Машины и аппараты химических производств., Учеб. пособие для вузов / А.С. Тимошин, Б.Г. Балдин, Ю.И. Гусев и др. / под общей редакцией А.С. Тимошина. - Калуга: Изд-во Н.Ф. Бочкаревой, 2008 - 872 с.
- 140 Евразийский патент № 004516, МПК C08/B 5/00. Способ варки стекла / В.Ф. Солинов. - № 200301027; Заявл. 11.04.2003; Оpubл. 29.04.2004. Бюл. № 2