

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи
УДК 666.11:546.815

РУЗИБАЕВ БАХРОМ РУСТАМБАЕВИЧ

**СИТАЛЛЫ ТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ
МЕСТНЫХ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ**

05.17.11-Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов.

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Ташкент-2010

Работа выполнена на кафедре “Технология силикатных материалов”
Ташкентского химико-технологического института.

Научный руководитель: доктор технических наук
Арипова Мастура Хикматовна.

Официальные оппоненты: доктор технических наук
Юнусов Миржалил Юсупович

кандидат химических наук
Арифов Пулат Арифович

Ведущая организация: Институт материаловедения
НПО «Физика солнца» АН РУз

Защита состоится 9 октября 2010 г. в 12⁰⁰ часов на заседании Специализированного Совета Д.067.24.01 при Ташкентском химико-технологическом институте по адресу: 100011, Ташкент, ул. Навои, 32.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Ташкентского химико-технологического института по адресу: 100011, Ташкент, ул. Навои, 32.

Отзывы на автореферат (в двух экземплярах), заверенные гербовой печатью, просим направлять на имя ученого секретаря специализированного совета по адресу: 100011, Ташкент, ул. Навои, 32.

Автореферат разослан 6 сентября 2010 г.

Ученый секретарь
специализированного Совета
доктор технических наук

Мирзакулов Х.Ч.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИИ

Актуальность работы. В условиях отсутствия в Узбекистане высококачественных сырьевых материалов ввиду неразвитости промышленного обогащения керамического сырья особую актуальность приобретает изыскание рациональных способов использования существующего природного сырья. Одним из таких способов является получение ситаллов технического назначения. Технические ситаллы обладают рядом ценных свойств. Они конкурируют с лучшими видами технических стекол и керамических материалов, а по совокупности и регулируемости электрофизических, физико-механических, термических, вакуумных и технологических свойств не имеют аналогов. В настоящее время наблюдается устойчивая тенденция к расширению областей применения этих материалов за счет создания новых видов с уникальными, не достижимыми в других классах материалов свойствами.

Стеклокристаллические материалы (ситаллы), получаемые термической обработкой стекла, позволяют планировать и получать материалы с заданными свойствами.

Технические ситаллы используются в машиностроении, химической, радиоэлектронной и электротехнической промышленности, геологоразведке, при нефте- и газодобыче. Износостойкие и химстойкие изделия из ситаллов, используемые в различных отраслях промышленности Узбекистана, в настоящее время импортируются.

В Узбекистане на сегодняшний день отсутствует производство ситаллов. Одной из основных причин этого является ограниченное число научных исследований направленных на разработку ситаллов технического назначения и технологии их производства. Основная часть ситаллов разработана на основе реактивного сырья, что удорожает их производство. Поскольку около 30 % производственных затрат составляют затраты на сырье, актуальной задачей является разработка стеклокристаллических материалов для технического назначения на основе природного сырья.

Степень изученности проблемы. Исследования проводимые до настоящего времени нашли разрозненный характер и не обеспечили получение высокотехнологичных и многофункциональных ситаллов на основе широко распространенных местного природного сырья.

Связь диссертационной работы с тематическими планами НИР. Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом НИР, утверждена Ученом Советом Ташкентского химико-технологического института, направленного на расширения инновационной деятельности путем локализации производства за счет использования местного сырья, уменьшения импорта и экспортной ориентации готовой продукции.

Цель исследования: разработка ситаллов технического назначения на основе природного сырья Узбекистана.

Задачи исследования. Для достижения поставленной цели были определены следующие задачи:

- теоретическое обоснование возможности синтеза технических ситаллов на основе природного сырья Узбекистана путем выбора системы и природных сырьевых материалов – компонентов системы;
- исследование закономерностей плавления и стеклообразования в выбранной системе из природных компонентов;
- разработка составов и технологии производства технических ситаллов;
- изучение свойств и структуры стекол и ситаллов, полученных на основе природного сырья.

Объект и предмет исследования. Объектом исследования являлись стекла и ситаллы, синтезированные на основе природного сырья. Предмет исследования – закономерности синтеза стекол и ситаллов с заданными свойствами.

Методы исследований. Использован комплекс физических, химических и физико-химических методов, в том числе рентгенографический, термографический, микроскопический, электронно-микроскопический, электронно-зондовый, дилатометрический и др.

Основные положения, выносимые на защиту:

- теоретическое обоснование возможности получения технических ситаллов с повышенными функциональными свойствами на основе природного сырья;
- разработка состава и технологических параметров получения бесщелочных стекол в системе $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ на основе природного сырья;
- результаты исследования микроструктуры и физико-технических свойств синтезированных стекол и ситаллов;
- технико-экономическое обоснование эффективности производства технических ситаллов на основе природного сырья.

Научная новизна. Теоретически обоснована и экспериментально доказана эффективность использования природного сырья Узбекистана для получения ситаллов с повышенными функциональными свойствами.

Впервые исследованы диаграмма плавкости и область стеклообразования в системе кварц-каолин-доломит на основе природного сырья.

Установлено, что в псевдотройной системе кварц – каолин – доломит, возможно, получение бесщелочных стекол при температуре 1450°C .

Выявлены ликвационные явления в стеклах системы кварц-каолин-доломит, и установлено, что в стеклах наблюдаются каркасный и капельный тип ликвации, а именно с увеличением содержания Al_2O_3 до 19,01-22,08% и снижения содержания SiO_2 в пределах 35-48% в стеклах наблюдается ликвация каркасного, а в стеклах содержащих CaO -15-21% и MgO -9-13% наблюдается ликвация капельного типа. Развитие ликвации в синтезирован-

ных стеклах объясняется близостью ионных радиусов Ca^{+2} и Mg^{+2} , способствующих разрыву связи Si-O-Si. с образованием немостиковых связей Si-O, что в итоге приводит к образованию двух неоднородных расплавов.

Установлена возможность осуществления управляемой кристаллизации синтезированных стекол без введения инициаторов кристаллизации, которая связывается с наличием ликвационных явлений. Определено, что в зависимости от состава в стеклах наводится объемная либо поверхностная кристаллизация.

Исследованием зависимостей «состав - свойство» стекол установлено что, с изменением содержания CaO, MgO, SiO₂ и Al₂O₃ в составах стекол, характерно изменяются их физико-химические свойства.

Выявлены основные закономерности синтеза ситаллов заданной микро-структуры и состава на основе природного сырья, позволяющие получить материал плотной, однородной, мелкокристаллической структуры, содержащий кристаллические фазы анортита и диопсида, обеспечивающих повышенную химическую стойкость и износостойкость.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

На основе недефицитного сырья - каолинов Ангренского месторождения, доломитов Гузарского месторождения, жильного кварца месторождения «Заргара» получены ситаллы тонкозернистой структуры преимущественно пироксенового состава с прочностью на изгиб 170-240 МПа, щелочестойкостью 99,20-99,85%, кислотостойкостью 98,35-99,20%, истераемостью 0,003-0,005 г/см².

Реализация результатов. Полупромышленный выпуск составов стекол на основе природного сырья осуществлен на АО «Газалкент ойна». Износостойкие мелющие тела, изготовленные кристаллизацией синтезированных стекол, использованы для измельчения компонентов фарфоровой массы на ЧП «Садиков А.С».

Апробация работы. Результаты исследований доложены на ежегодных конференциях Ташкентского химико-технологического института в 2002-2008 годах, а также на следующих конференциях:

- 2-ой республиканской научно-практической конференции “Аналитикимё фанининг долзарб муаммолари”, Термез, 2005 г;

- республиканской научно-технической конференции «Современные технологии переработки местного сырья и продуктов», Ташкент, 2005 г;

- международной конференции по химической технологии, Москва-Ташкент, 2007г;

- республиканской научно-технической конференции «Технологии переработки местного сырья и продуктов», Ташкент, 2009 г.

- семинаре при Специализированном совете Д.067.24.01 при Ташкентском химико-технологическом институте, г. Ташкент, 2009 г.

Опубликованность результатов. По материалам исследований опубликовано 14 трудов, в том числе 6 статей в периодических журналах.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 134 страницах, иллюстрируется 29 рисунками, 10 таблицами. Включает введение, 5 глав, обсуждение результатов, общие выводы, список использованной литературы из 125 наименований и приложения.

Автор благодарит д.х.н., проф. Исмадова А.А., за оказанную научную консультацию.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **Введении** обоснована актуальность темы, представлены цели и задачи исследования, приведены научная новизна и практическая значимость работы.

В **первой главе** диссертационной работы представлен обзор литературных источников, отражающих современное состояние проблемы, составы и свойства стекол для синтеза ситаллов, а также составы и свойства ситаллов.

Во **второй главе** приведены сведения об используемом природном сырье и основных физико-химических методах исследования исходного сырья и материалах на их основе: рентгеновский анализ (ДРОН-3), дифференциально-термический анализ (дериватограф системы Ф.Паулик, И.Паулик, Л.Эрдеи; Венгрия), электронная микроскопия (микроскоп ЭМБ-100БР - метод угольно-серебрянных реплик; электрозондовый микроанализатор JXA 8800R “Superprobe” JEOL, Япония); фазовые равновесия (нагревательный микроскопе МНО-2, Карл-Цейс-Иена, Германия).

В **третьей главе** приведены результаты исследований псевдотройной системы кварц–каолин–доломит, компонентами которой являются каолин ангренский первичный обогащенный марки АКС-30, доломит Гузарского месторождения и жильный кварц месторождения Заргара(табл.1.).

Таблица 1

Химические составы сырьевых компонентов

Наименование сырьевого материала	Массовое содержание оксидов, %								
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	п.п.п
Каолин АКС-30	52,68	0,52	31,40	0,74	0,50	0,61	0,33	0,83	12,39
Жильный кварц	98,50	0,32	0,68	0,10	0,10	0,10	0,06	0,09	0,05
Доломит	1,12	-	0,18	29,68	19,00	0,04	0,10	0,12	49,76

Для исследования диаграммы плавкости системы кварц–каолин–доломит было опробовано 36 составов. Соотношение компонентов варьировали через 10 % (масс.). Полученные данные приведены на рис.1.

Результаты исследований показали, что наиболее тугоплавкие составы расположены в области с минимальным содержанием доломита, примыкающей к вершинам каолина и кварца. Наиболее легкоплавкие составы располо-

жены в центральной области распространяющейся к стороне примыкающей к вершинам доломита и кварца.

Другим важным аспектом исследования диаграмм при синтезе новых стекол и стеклокристаллических материалов является исследование области стеклообразования. Нами исследована область стеклообразования в системе кварц–каолин–доломит (рис. 2).

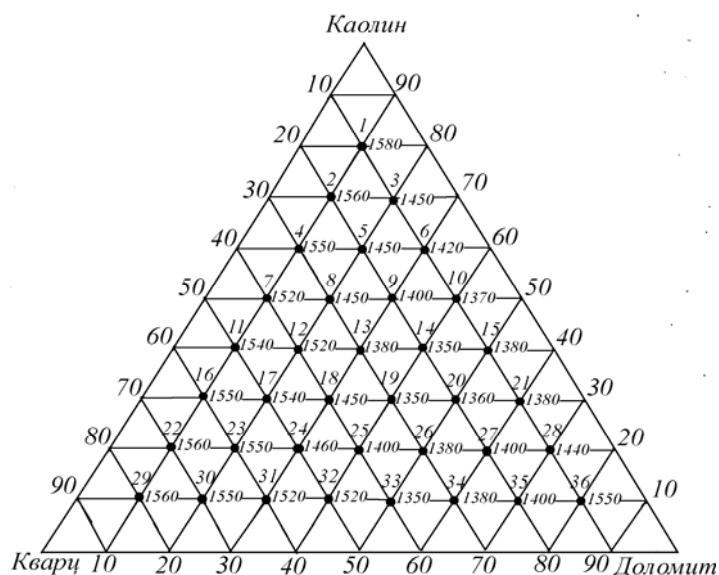


Рис. 1. Диаграмма плавкости системы кварц – каолин – доломит

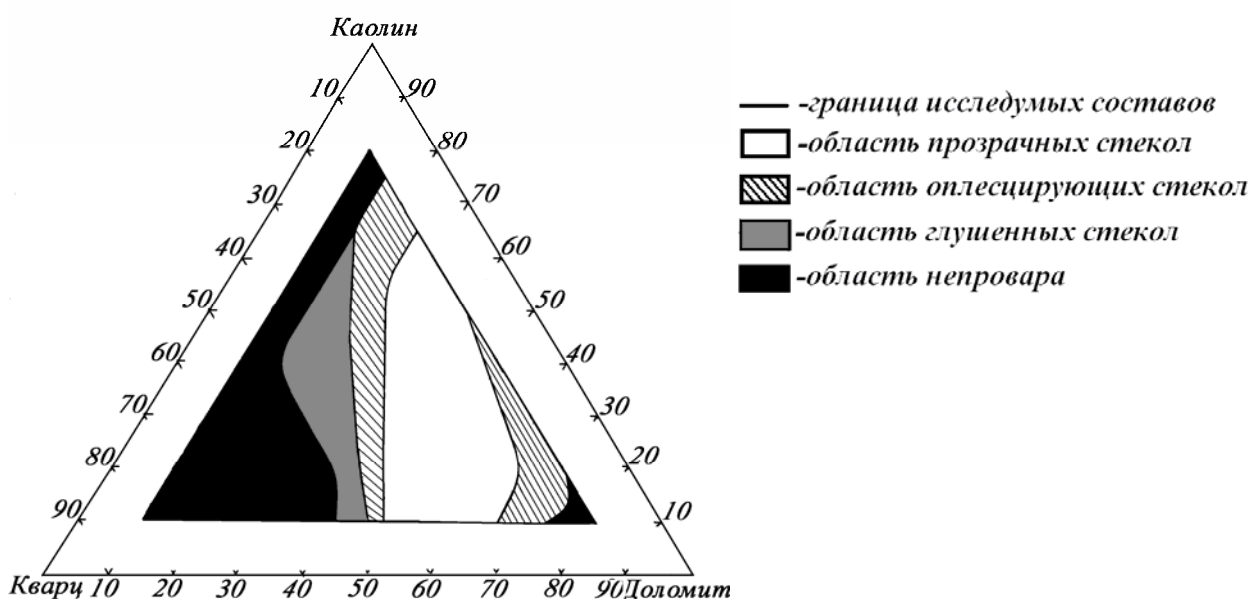


Рис. 2. Стеклообразование в системе кварц-каолин-доломит.

Варку стекол осуществляли в электрических печах с силитовыми нагревателями в корундзитовых тиглях объемом 100-300 г, со скоростью подъема температуры 300 град/ч. Температура варки стекла составляла 1450°С с вы-

держкой 1 час. Расплав стекла выливали на предварительно нагретую металлическую плиту.

Выявлена достаточно обширная область прозрачных стекол, а также область опалесцирующих и глушеных стекол. Как показали исследования область стеклообразования при 1450°C ограничивается (% масс.): кварц – 10-50, доломит – 20-70, каолин – 10-70. Окраска исследуемых стекол изменяется от светлой до темно-зеленого цвета.

Синтезированные стекла исследовали методом массовой кристаллизации. Полученные данные показали, что стекла составов С6, С9, С10, С14, С19, кристаллизуются с поверхности при температуре 900°C. При температуре 1000-1050°C у этих образцов наблюдается поверхностная кристаллизация в виде тонкой пленки с распространением в глубь образца.

При температуре 1100°C кристаллизация наблюдается по всему объему, кристаллическая фаза составляет 50%. Полная кристаллизация завершается в стеклах при температуре 1200°C.

В стеклах составов С20, С26, С27, С33, С34 начало кристаллизации отмечается при 800°C. При температуре 900°C у этих образцов кристаллизация начинается в виде тонкой пленки с дальнейшим распространением в глубь образца. При температуре 1000°C кристаллизация наблюдается по всему объему. В остальных стеклах полная кристаллизация достигается при 1100°C.

Полученные результаты выявили возможность осуществления управляемой кристаллизации стекол, полученных в системе кварц–каолин–доломит.

Фазовый состав закристаллизованных стекол определяли рентгенографическим методом (рис. 1). Анализ полученных дифрактограмм выявил наличие кристаллических фаз анортита ($d = 3,20; 2,92; 2,50; 3,69; 0,40 \text{ \AA}$) и диопсида ($d = 2,98; 2,90; 2,55; 2,52 \text{ \AA}$). Области преобладающего содержания кристаллических фаз представлены на рис.3.

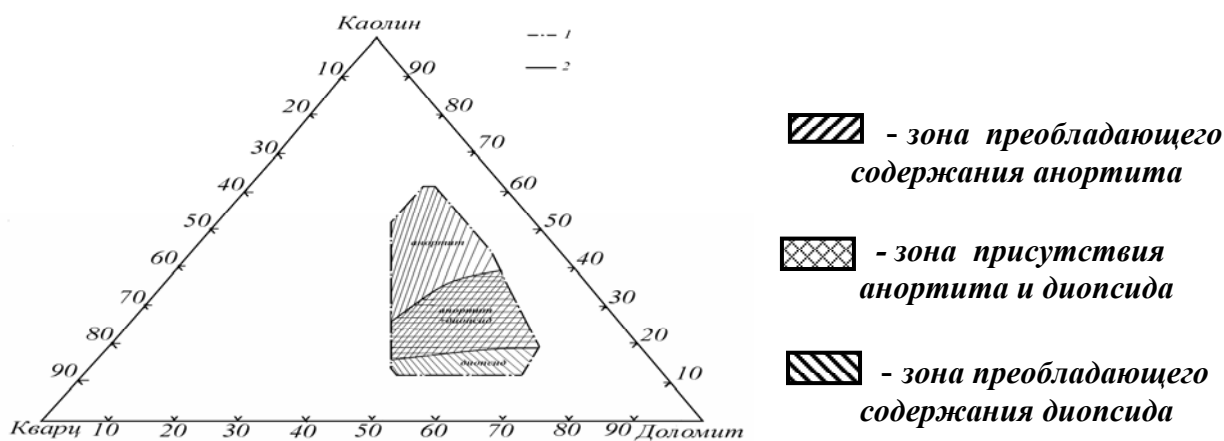


Рис. 3. Распределение фаз в системе кварц – каолин – доломит.

Нами исследованы физико-химические свойства синтезированных в системе кварц-каолин-доломит стекол (табл. 2) и проанализирована зависимость от их химического состава.

Таблица 2

Физико-химические свойства исследованных стекол

№	ТКЛР· 10 ⁷ , град ⁻¹	Плот- ность, кг/м ³	Показа- тель прелом- ления	Темпе- ратура размяг- чения, °С	Термо- стой- кость, °С	Химическая устойчи- вость		
						вода	35 % NaOH	1N HCl
6	45,60	2760	1,52	760	450	99,89	98,9	97,85
9	46,32	2740	1,51	740	400	99,88	98,89	97,80
10	49,73	2770	1,53	740	400	99,88	98,89	97,78
14	51,00	2770	1,53	730	350	99,88	98,35	97,35
19	51,93	2780	1,53	730	350	99,86	99,85	98,28
20	57,50	2820	1,54	730	350	99,83	98,40	97,37
26	58,43	2870	1,54	720	300	99,86	98,35	98,30
27	64,50	2870	1,57	720	300	99,87	98,30	97,40
33	59,20	2900	1,54	700	300	99,80	99,7	99,2
34	65,20	2880	1,57	700	300	99,82	99,85	99,54

В результате исследования физико-технических свойств стекол в системе каолин-кварц-доломит построены диаграммы зависимости плотности, коэффициента термического линейного расширения, температура размягчения, и термостойкости от их состава (рис. 4-7). Анализ данных диаграмм «состав–плотность», «состав–ТКЛР», «состав–температура размягчения», «состав - термостойкость» показал, что кривые изолиний не имеют излома, а плавно меняются с изменением состава.

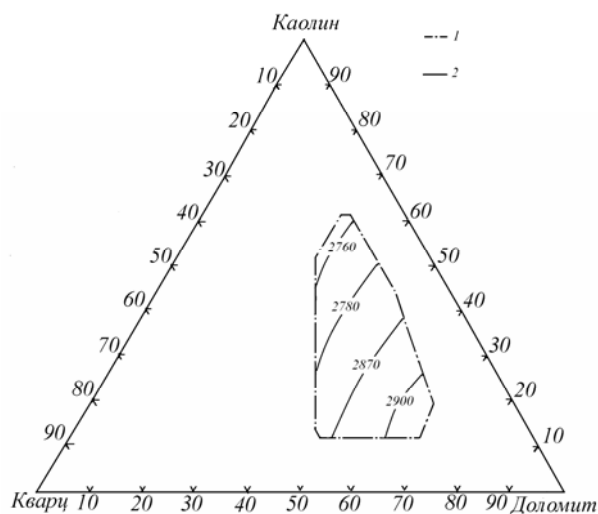
Как показали результаты, величина плотности исследованных стекол находится в пределах 2760-2900 кг/м³, возрастая с увеличением содержания (CaO, MgO) и снижаясь по мере увеличения в опытных составах SiO₂ и Al₂O₃. Замена CaO, MgO на SiO₂ вызывает снижение плотности стекол от 2900 до 2760 кг/м³.

Значение коэффициента термического расширения у опытных стекол с увеличением содержания оксида алюминия и снижением содержания оксида кальция и магния уменьшается от 65·10⁻⁷ град⁻¹ до 45·10⁻⁷ град⁻¹.

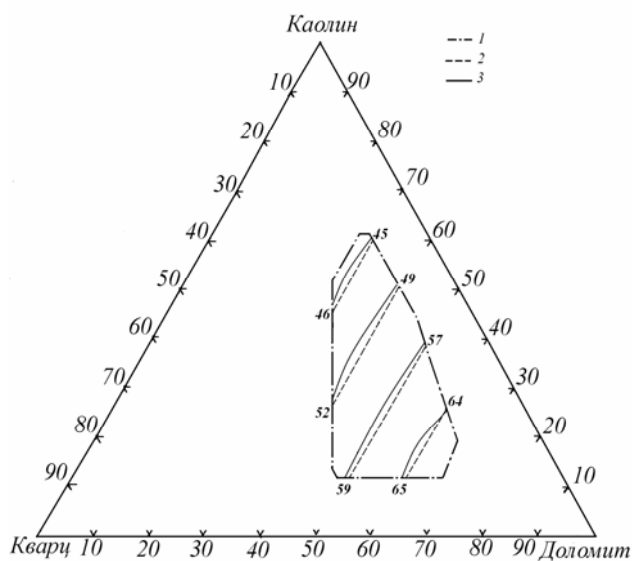
Значения ТКЛР опытных составов определены также расчетным путем. Отличия расчетных и экспериментальных данных определения ТКЛР невелики - 1-1,5 %, что свидетельствует о подчиненности свойств синтезированных стекол правилу аддитивности.

Температура начала размягчения является одной из важнейших характеристик прочности структуры стекла. Значение температуры начала размягчения у опытных стекол изменяется в пределах 700-760°С, а зависимость их

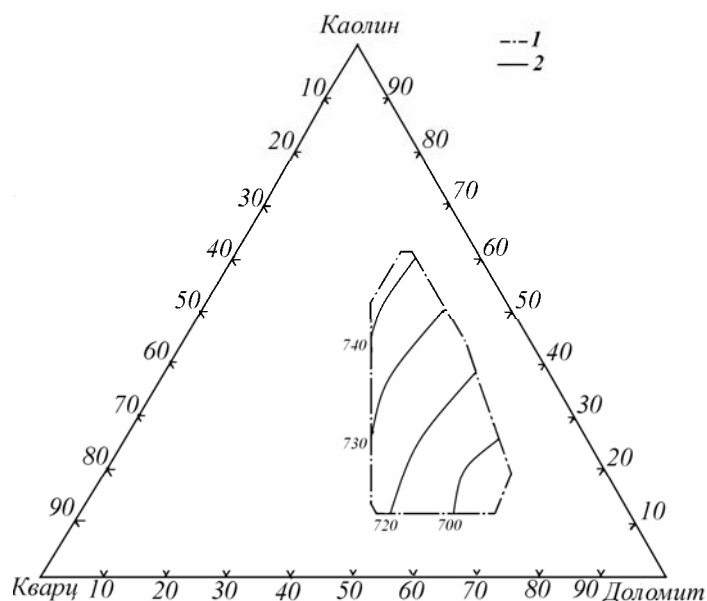
от содержания Al_2O_3 носит линейный характер. Это свидетельствует об отсутствии структурных перестроек с ростом содержания данных компонентов.



1 - граница исследованных стекол; 2 - плотность стекол.
Рис. 4. Плотность стекол в системе кварц-каолин-доломит.

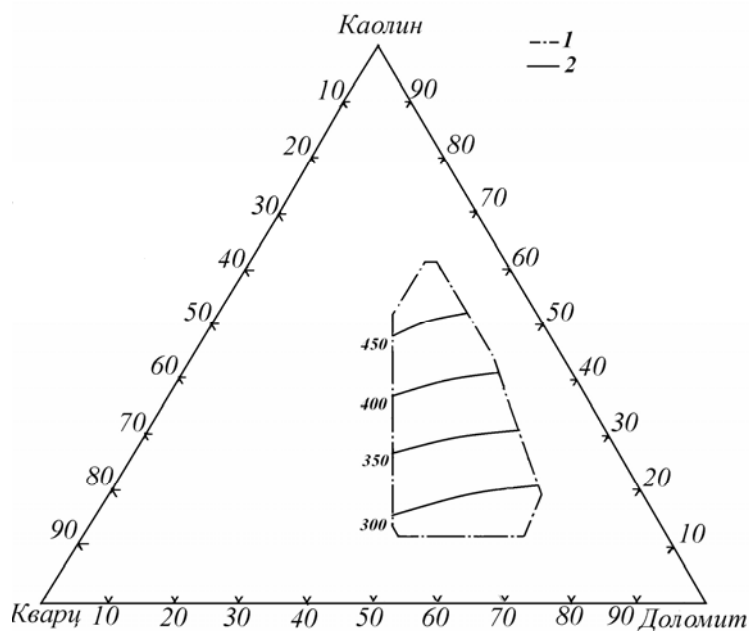


1-граница исследованных стекол; 2- теоретический ТКЛР стекол;
 3-экспериментальный ТКЛР стекол.
Рис. 5. Термический коэффициент линейного расширения стекол в системе кварц-каолин-доломит.



1- граница исследованных стекол; 2- температура размягчения стекол.

Рис. 6. Температура размягчения стекол в системе кварц-каолин-доломит.



1- граница исследованных стекол; 2- термостойкость стекол.

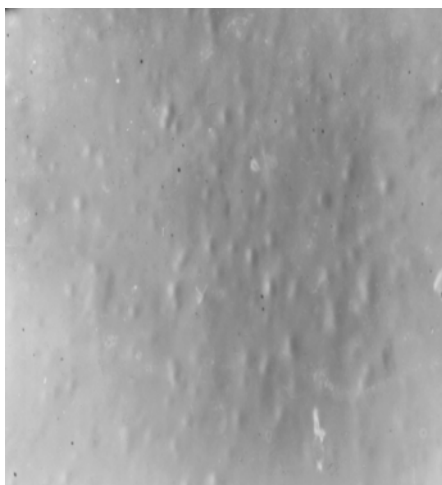
Рис. 7. Термостойкость стекол в системе кварц-каолин-доломит.

В зависимости от химического состава величина температуры размягчения колеблется от 700°C до 760°C. Установлено, что температура начала размягчения растет с увеличением в составах опытных стекол SiO_2 и частично Al_2O_3 и снижается при повышении концентрации CaO и MgO , т.е. находится в прямой зависимости от прочности связей между ионами. С повышением содержания SiO_2 увеличивается степень полимеризации структурного каркаса из

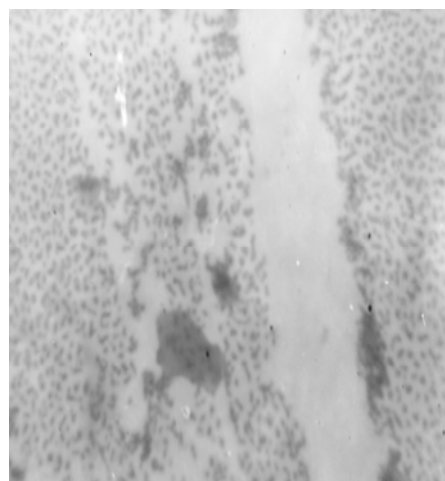
тетраэдров $[\text{SiO}_4^-]$, что способствует разрыхляющему действию температурного поля.

Сравнительно низкий коэффициент термического расширения, повышенные значения температуры начала размягчения, свидетельствующие о высокой прочности связей у опытных стекол, позволили предположить и значительную их химическую устойчивость. Как свидетельствуют экспериментальные данные, опытные стекла действительно обладают высокой устойчивостью к кислым и щелочным растворам.

Исследование структуры стекол методом электронной микроскопии показало наличие в них ликвационных явлений. На электронно-микроскопических снимках отчетливо фиксируется ликвационная структура как у опалесцирующих стекол, так и у заглушенных стекол в процессе охлаждения. Ликвационная природа глушения подтверждена данными РФА все исследуемые стекла рентгеноаморфны. Ликвация имеет капельный характер, реже наблюдается двухкаркасная. С увеличением кратности фазовое разделение стекол четко фиксируется (рис. 8).



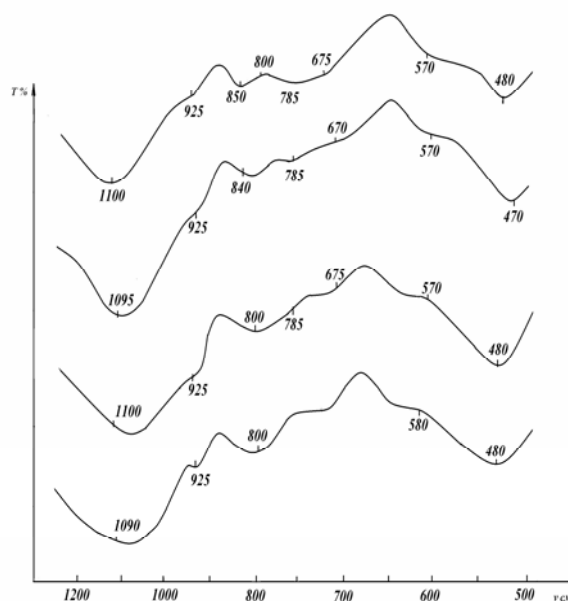
х 6400



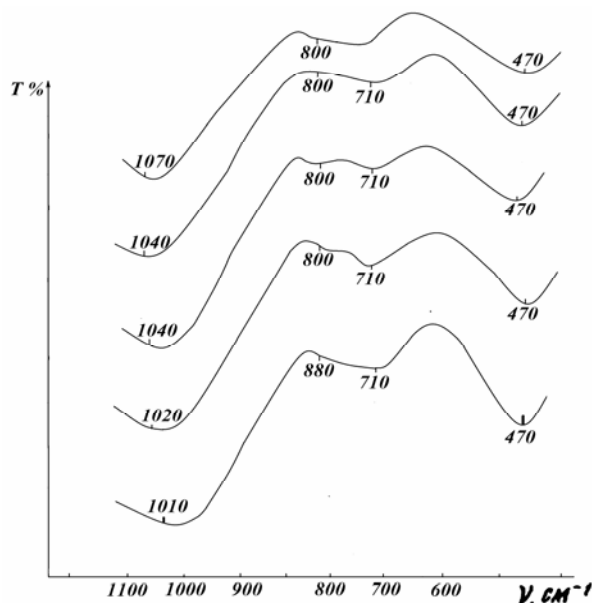
х 14200

Рис. 8. Электронно-микроскопические снимки стекла состава № 33

Нами сняты и проанализированы ИК-спектры синтезированных стекол. Для удобства анализа полученные спектры объединены в две серии – с высоким содержанием оксида алюминия (рис.9-а) и оксидов магния и кальция (рис.9-б). Полученные спектры характеризуются уширенными и слабыми интенсивностями полос, как и следовало ожидать.



а



б

Рис.9. ИК-спектры поглощения стекол: а – содержание Al_2O_3 - 18-22%; б - с суммарным содержанием CaO и MgO -29-38%.

В ИК-спектрах стекол с содержанием Al_2O_3 18-22% наблюдается широкая полоса поглощения в области $800\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ с максимумами при $1090\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ (рис. 9.а) характерная для Si-O-Si . Некоторое смещение максимума основной полосы в низкочистотную область на спектрах стекол показывает по нашему мнению изоморфное замещение части ионов кремния в кремнекислородных тетраэдрах ионами алюминия.

Полоса поглощения в области 800 см^{-1} свидетельствует о существовании в каркасе стекла шестерных колец из тетраэдров $[\text{SiO}_4]$.

Наличие полосы поглощения $570\text{--}680\text{ см}^{-1}$ может быть связано с колебаниями атомов в связях Al-O , что позволяет заключить о присутствии в структуре данных стекол шестикординированного алюминия.

На рис. 9-б представлены ИК-спектры поглощения стекол с большим содержанием CaO и MgO . Наличие полос поглощения в области $800\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ указывает на присутствии кремнекислородных группировок с различной степенью связности кремнекислородных тетраэдров. Полоса поглощения в низкочастотной области при $400\text{--}500\text{ см}^{-1}$ может быть отнесена к антисимметричным деформационным колебаниям связи Si-O .

Сопоставление ИК-спектров стекол с различным содержанием CaO и MgO вводимого вместо SiO_2 , позволяет обнаружить смещение максимумов основной полосы поглощения при 1090 см^{-1} в сторону больших длин ($1050\text{--}1030\text{ см}^{-1}$).

Таким образом, ионы кальция и магния играют роль катионов деполимеризаторов и в значительной мере влияют на структуру стекол, снижая степень

полимеризации основных структурных группировок. В присутствии ионов кальция и магния разрываются связи Si-O-Si, с образованием немостиковых связей Si-O заряд которых насыщается положительно заряженным катионом. Повышенное содержание оксидов кальция и магния приводит к снижению величины ближнего порядка и, как следствие, уменьшению числа полос поглощения, что мы и отмечаем на рис. 9-б.

В четвертой главе представлены результаты синтеза и исследования свойств ситаллов в системе кварц-каолин-доломит.

Для выбора оптимальных режимов кристаллизации стекол был осуществлен дифференциально-термический анализ синтезированных стекол и варьированы температура кристаллизации и время выдержки.

Физико-химические свойства стекол, закристаллизованных по выбранным режимам, приведены в табл. 3.

Таблица 3

**Физико-химические свойства закристаллизованных стекол
системы кварц – каолин – доломит**

№ состава	ТКЛР. 10^7 , град-1	Плот- ность, кг/м ³	Микро твер- дость, МПа	Проч- ность на изгиб, МПа	Истирае- мость, г/см ²	Химическая стойкость, %	
						1N HCl	35 % NaOH
6	45,85	2780	8340	180	0,005	99,10	99,85
9	46,57	2760	8300	170	0,005	99,00	99,80
10	49,98	2780	8400	180	0,004	98,35	99,78
14	51,25	2790	8480	190	0,004	99,00	99,35
19	52,13	2800	8400	200	0,004	98,85	99,28
20	57,75	2850	8500	205	0,004	98,40	99,37
26	58,65	2890	8480	210	0,003	99,00	99,30
27	64,65	2890	8600	215	0,003	98,90	99,40
33	59,45	2950	8600	240	0,003	99,20	99,20
34	65,45	2900	8800	220	0,003	99,10	99,54

ТКЛР синтезированных ситаллов изменяется от 45,85 до 65,45х10⁻⁷ град⁻¹. При постоянном содержании доломита (40%) с увеличением количества кварца ТКЛР увеличивается и, наоборот, снижается при увеличении каолина. Та же зависимость сохраняется при постоянном содержании доломита в количестве 50%. С увеличением содержания доломита при постоянном содержании кварца (20% и 30%) ТКЛР увеличивается, и обратная закономерность наблюдается с увеличением каолина.

Плотность синтезированных ситаллов колеблется в пределах от 2760 до 2950 кг/м³. С увеличением в стекольной шихте содержания кварца при посто-

янном содержании доломита (40% и 50%) плотность ситалла возрастает. Тенденция обратная для каолина.

Микротвердость опытных ситаллов определяется их химическим составом и структурными особенностями. С увеличением в составах стекол содержания SiO_2 и Al_2O_3 от 48 до 68 % (масс.) микротвердость возрастает от 8300 МПа до 8800 МПа. Такая закономерность дает основание полагать, что микротвердость опытных ситаллов определяется, прежде всего, состоянием и прочностью химических связей между составляющими компонентами стекла. С увеличением суммарной степени ковалентности связей при повышенном содержании SiO_2 и Al_2O_3 микротвердость стекол увеличивается. Этому способствуют также радиус катионов Si^{+4} и Al^{+3} создающих сравнительно прочные ковалентные связи.

Прочность на изгиб у синтезированных ситаллов колеблется от 170 до 240 МПа. Как видно из приведенных рисунков с увеличением в составе стекольной шихты кварца при постоянном содержании (40% и 50%) доломита прочность ситалла возрастает. Соответственно с увеличением содержания каолина прочность падает. При постоянном содержании кварца (20% и 30%) прочность возрастает с увеличением содержания в стекольной шихте доломита. Причем это изменение более резкое при большем содержании кварца. В данном случае сохраняется выявленная закономерность при постоянном содержании доломита – с увеличением содержания каолина прочность падает.

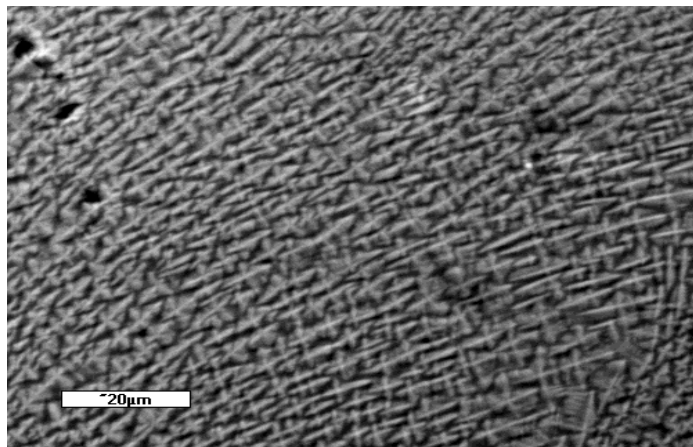
Истираемость синтезированных ситаллов меняется в пределах 0,003-0,004 г/см². Анализ полученных графических зависимостей показал, что при постоянном содержании доломита равном 40% величина истираемости не чувствительна к изменению количества кварца и каолина. С увеличением содержания доломита величина истираемости падает с увеличением содержания кварца и увеличивается при увеличении каолина. Влияние каолина такое же при постоянном содержании кварца. При этом увеличение содержания доломита снижает величину истираемости.

Кислотостойкость ситаллов изменяется в пределах 98,35-99,85%. Анализ зависимостей от состава величин кислотостойкости и щелочестойкости выявил вполне ожидаемую закономерность при постоянном содержании доломита 40%. С увеличением в составе стекольной шихты кварца кислотостойкость возрастает, а щелочестойкость падает. При постоянном содержании в стекольной шихте кварца кривые имеют минимум либо максимум. С увеличением содержания доломита кислотостойкость снижается, затем возрастает и наоборот, увеличение каолина вначале приводит к увеличению кислотостойкости, а затем к ее снижению.

Щелочестойкость ситаллов колеблется в пределах 99,20-99,85%. На кривых зависимостей щелочестойкости от содержания кварца и каолина при постоянном содержании доломита равном 50% имеются минимумы, свидетельствующие о структурных изменениях влияющих на химическую стойкость

материала. На кривых зависимостей при постоянном содержании кварца, равном 20% также имеются точки перегиба, но не столь резкие.

Исследование структуры ситаллов по электронно-микроскопическим снимкам показало, что они имеют плотную, мелкокристаллическую структуру с небольшим содержанием стеклофазы (рис 10). Сравнение полученных снимков показало, что ситалл № 33 имеет по сравнению с остальными составами более плотную структуру, что отражается и на других его физико-химических свойствах.



**Рис. 10. Электронно-зондовые снимки ситалла состав №33
(микроскоп JEOL JXA 8800R)**

По мнению Торопова Н.А. наибольшую механическую прочность стеклокристаллическим материалам придают тонкие кристаллы дендритовой формы, т.к. при этом образуется меньше дефектов структуры - дислокаций, пустот и микротрещин. Подобная структура наблюдается у синтезированных ситаллов состава № 33, которые обладают также наилучшими прочностными и истирающими свойствами.

В пятой главе представлены технологические схемы получения ситаллов по стекольной и керамической технологиям. Приведены результаты промышленной апробации. Определен экономический эффект, получаемый при замене уралитовых шаров (мелющих тел) на ситалловые.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Осуществлен выбор природных сырьевых материалов и их исследование с целью получения на их основе технических ситаллов с заданными свойствами. Выбраны сырьевые материалы – жильный кварц месторождения Заргара, каолин Ангренский первичный обогащенный, доломит Гузарского месторождения – как источники соответствующих оксидов для получения ситаллов в системе $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--MgO}$.

2. Исследованы диаграмма плавкости и область стеклообразования в псевдотройной системе кварц – каолин – доломит. Определено, что при температуре 1450°C имеется довольно обширная область стеклообразования ограниченная составами (масс. %): кварц – 10-50, доломит – 20-70, каолин – 10-70.

3. Синтезированы стекла в системе кварц – каолин – доломит при температуре 1450°C . Определены физико-химические свойства синтезированных стекол: $\text{TKLP} \cdot 10^{-7} \text{град}^{-1}$ (45,60-64,50); плотность, кг/м^3 (2760-2900); показатель преломления (1,51-1,57); температура размягчения (700-760); термостойкость $^\circ\text{C}$ (300-450); химическая устойчивость %: к воде 99,83-99,89; к 35% NaOH (98,30-99,70), к 1N HCl (97,28-99,54).

4. Исследование структуры стекол методом электронной микроскопии и инфракрасной спектроскопии показало наличие ликвационных явлений. Ликвация в стеклах имеет капельный иногда каркасный вид.

5. Осуществлена оценка кристаллизационной способности стекол. Определено, что в зависимости от состава в стеклах наводится объемная либо поверхностная кристаллизация. Установлена возможность кристаллизации синтезированных стекол без введения инициаторов кристаллизации, что связывается с наличием процессов ликвации в стекле.

6. Выбраны оптимальные составы стекол для синтеза стеклокристаллических материалов с заданными свойствами: №26 (55,99% SiO_2 ; 9,05% Al_2O_3 ; 13,27% MgO ; 20,70% CaO ; 0,23% Fe_2O_3 ; 0,17% K_2O ; 0,33% Na_2O ; 0,26% TiO_2);

№33 (61,25% SiO_2 ; 4,73% Al_2O_3 ; 13,01% MgO ; 20,25% CaO ; 0,16% Fe_2O_3 ; 0,13% K_2O ; 0,23% Na_2O ; 0,24% TiO_2).

7. Синтезированные стеклокристаллические материалы обладают следующими физико-химическими свойствами: плотность (2760-2950 кг/м^3), относительно низким TKLP (45,85-65,45 $\cdot 10^{-7} \text{град}^{-1}$), высокой прочностью на изгиб (170-240 МПа), микротвердостью (8300-8600 МПа), кислотостойкостью (99,28-99,85 %), щелочестойкостью (98,35-99,10%), низкой истираемостью (0,003-0,005 г/см^2).

8. Установлена зависимость плотности, TKLP , прочности, микротвердости, истираемости, кислото- и щелочестойкости ситаллов от их состава. Исследование зависимости фазового состава материала от шихтового показало,

что в составах содержащих больше каолина, преобладает анортит, а с увеличением содержания доломита преобладающей фазой становится диопсид.

9. Исследование микроструктуры ситаллов оптимального состава методами электронной микроскопии и электронно-зондового и рентгеновского анализов выявило плотную, мелкокристаллическую структуру материала, с наличием кристаллических фаз анортита и диопсида.

10. Определены возможные направления применения ситалловых изделий – художественные изделия высокой белизны, химически и износостойкие изделия. Разработаны технологические параметры производства ситалловых изделий на основе стекол системы кварц-каолин-доломит по стекольной и керамической технологии. Разработан опытный технологический регламент для производства стеклокристаллических изделий методом литья под давлением.

11. Апробация результатов диссертационной работы осуществлена в условиях АО «Газалкент ойна», где были синтезированы стекла заданного состава и ЧП «Садиков А.С» где испытаны ситалловые изделия в качестве мелющих тел и защитной футеровки. Ожидаемый экономический эффект от замены импортных мелющих тел ситалловыми составляет 31689960 сум в год.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Арипова М.Х., Рузибаев Б.Р. Исследование стеклообразования в системе каолин-кварц-доломит // Сб. трудов научно-техн. конф ТХТИ-2002. – Ташкент, 2002. – С. 174-177.
2. Рузибаев Б.Р., Арипова М.Х., Исматов А.А. Исследование температур плавкости и определение области стеклообразования в системе каолин-кварц-доломит // “Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари” / 2-республика илмий- амалий анжумани: Тез. докл. - Термиз, 2005. Термиз ГУ. - С. 362-364.
3. Рузибаев Б.Р., Арипова М.Х., Исматов А.А. Проектирование и синтез окрашенных ситаллов //Современные технологии переработки местного сырья и продуктов. Сб. трудов респ. научно-техн. конф. ТКТИ. - Ташкент, 2005. Т.1. С. 207-209.
4. Рузибаев Б.Р., Арипова М.Х. Синтез и исследование свойств стекол в системе кварц-каолин-доломит //Химия и химическая технология. – Ташкент, 2006. - № 4. – С. 40-42.
5. Рузибаев Б.Р., Арипова М.Х. Кристаллизационная способность стекол в системе кварц- каолин- доломит //Региональная центрально-азиатская международная конф. по химической технологии: Тез. докл. - М., 2007. Т.5. С. 51-53.
6. Рузибаев Б.Р., Арипова М.Х., Исматов А.А. Ситаллы технического назначения на основе местных сырьевых материалов //Современные технологии переработки местного сырья и продуктов: Сб. трудов Респ. науч. техн. конф. ТКТИ. - Ташкент, 2007. -С. 227-228.
8. Рузибаев Б.Р., Арипова М.Х. Ликвационные явления в стеклах системы кварц-каолин-доломит // Химия и химическая технология. – Ташкент, 2007. -№3 -С. 18-21.
9. Рузибаев Б.Р., Арипова М.Х., Исматов А.А., Ражаматов.О., Косимов Б. Физико-химические свойства стекол системы кварц-каолин-доломит // Умидли кимёгарлар-2008: Труды науч. техн. конф. ТКТИ -Ташкент, 2008.-С. 125-127.
10. Рузибаев Б.Р., Арипова М.Х. Исследование физико-химических свойств стекол, полученных в системе кварц-каолин-доломит // Химия и химическая технология –Ташкент, 2008.- № 1 –С. 24-27.
11. Рузибаев Б.Р. Получение бесщелочных ситаллов в системе $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ на основе природного сырья // Умидли кимёгарлар-2009: Труды науч. техн. конф. ТКТИ. - Ташкент, 2009.-С. 180-181.
12. Рузибаев Б.Р., Арипова М.Х. Диопсид содержащие ситаллы на основе природного сырья Узбекистана // Химия и химическая технология. – Ташкент, 2009. - № 1. – С. 7-10.
13. Рузибаев Б.Р., Арипова М.Х. Физико-химические свойства диопсид-содержащих ситаллов на основе местных сырьевых материалов//Технологии

переработки местного сырья и продуктов: Сб. трудов Респ. науч. техн. конф. ТКТИ. -Ташкент, 2009.-С214-215.

14. Рузибаев Б.Р., Арипова М.Х. Синтез стекол в системе кварц-каолин-доломит//Стекло и керамика.-Москва.-2009. №11.-С12-14.

Техника фанлари номзоди илмий даражасига талабгор
Рузибаев Бахром Рустамбаевичнинг 05.17.11 – Силикат ва қийин эрийдиган
нометалл материаллар технологияси ихтисослиги бўйича
“Махаллий хом аше материаллари асосида техник ситаллар”
мавзусидаги диссертациясининг

РЕЗЮМЕ СИ

Таянч сўзлар: Ситалл, синтез, шиша, диопсид, анортит, назарий асослар, технология, суюкланиш диаграммаси, шиша хосил булиш, ликвация, кристаллизацион кобилият, коплама материал, майдаловчи шар.

Тадқиқот объектлари: табиий хом аше материаллари асосида синтез килинган шиша ва ситаллар.

Ишнинг мақсади: Ўзбекистон табиий хом-ашёлари асосида техник ситаллар олиш.

Тадқиқот усули: Бир катор физик-кимевий усуллардан, жумладан рентгенографик, термографик, микроскопик, электронно-микроскопик, электронно-зондли, дилатометрик ва бошқалардан фойдаланилди.

Олинган натижалар ва уларнинг янгилиги: Ўзбекистон табиий хом-ашёлари асосида юкори хоссаларга эга техник ситаллар олиш мумкинлиги назарий жихатдан асосланган ва тажрибада аниқланган.

Илк бор кварц – каолин – доломит системаси асосида бошқариладиган хажмли кристалланиш кобилиятига эга булган ишкорсиз шишалар олиш мумкинлиги аниқланган.

Табиий хом ашёлар асосида белгиланган микроструктура ва таркибга эга, юкори кимёвий бардош ва емирилишга бардошли ситаллар олишнинг конуниятлари келтирилган.

Амалий аҳамияти: Ангрен каолини, Гузор доломити, Заргар кварци асосида куйидаги хоссаларга эга ситаллар олинган: эгилишга мустахкамлиги 170-240МПа, ишкор бардошлиги 99,20-99,85%, кислота бардошлиги 98,35-99,20%, емирилишга бардошлилиги 0,003-0,005 г/см².

Татбиқ этиш даражаси ва иқтисодий самарадорлиги: олинган шиша ва ситаллар “Ғазалкент ойна” АЖ ва ХТ “Садиков А.С”да синовдан ўтган ва кутилаётган иқтисодий самарадорлик йилига 31689960 сумни ташкил этади.

Қўлланиш соҳаси: Техника.

РЕЗЮМЕ

диссертации Рузибаева Бахрома Рустамбаевича на тему:
«Ситаллы технического назначения на основе местных сырьевых материалов» на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Ключевые слова: Ситаллы, синтез, стекла, диопсид, анортит, теоретические основы, технология, диаграмма плавкости, стеклообразование, ликвация, кристаллизационная способность, футеровочный материал, мелющие шары.

Объекты исследования: Стекла и ситаллы, синтезированные на основе природного сырья.

Цель работы: Разработка ситаллов технического назначения на основе природного сырья Узбекистана.

Метод исследования: Использован комплекс физических, химических и физико-химических методов, в том числе рентгенографический, термографический, микроскопический, электронно-микроскопический, электронно-зондовый, дилатометрический и др.

Полученные результаты и их новизна: Теоретически обоснована и экспериментально доказана эффективность использования природного сырья Узбекистана для получения ситаллов с повышенными функциональными свойствами.

Установлено, что в псевдотройной системе кварц – каолин – доломит, возможно получение бесщелочных стекол, способных к регулируемой объемной кристаллизации.

Выявлены основные закономерности синтеза ситаллов заданной микроструктуры и состава на основе природного сырья, обеспечивающие повышенную химическую стойкость и износостойкость.

Практическая значимость: На основе недефицитного сырья - каолинов Ангренского месторождения, доломитов Гузарского месторождения, жильного кварца месторождения «Заргара» получены ситаллы тонкозернистой структуры преимущественно пироксенового состава с прочностью на изгиб 170-240 МПа, щелочестойкостью 99,20-99,85%, кислотостойкостью 98,35-99,20%, истераемостью 0,003-0,005 г/см².

Степень внедрения и экономический эффект: Полученные стекла и ситаллы были испытаны на АО «Газалкент ойна» и ЧП «Садиков А.С», ожидаемый экономический эффект составляет 31689960 сум в год.

Область применения: Техника.

RESUME

Thesis of Rusibaev Bahrom Rustambaevich on the scientific degree competition of the doctor of philosophy in technics on speciality 05.17.11- Technology silicate and tight smelting not metallic material, subject: "Pirokeram technical purpose on base local raw materials"

Key words: pirokeram, syntheses, glass, diopside, anortite, theoretical of the base, technology, diagram smelting, glass forming, liquation, crystallization ability, milling balls.

Subjects of research: Glass and pirokerams, synthesized on base natural cheese.

Purpose of work: Development pirokeram technical purpose on base natural cheese Uzbekistan.

Methods of research: is Used complex physical, chemical and physico-chemical methods, including x-ray graph, thermo-graphic, microscopic, electronic-microscopic, electron-but- probation, others.

The results obtained and their novelty: is Theoretically motivated and experimental is proved efficiency of the use natural sy-paradise Uzbekistan for reception pirokeram with raised function-mi characteristic.

It Is Installed that in to system quartz - a kaolin - dolomite, possible reception alkali less glass capable to controlled amount to crystallizations.

Will Revealed main regularities of the syntheses pirokerams given micro-structures and composition on base natural cheese, providing increased chemical stability and wear capability.

Practical value: On base not deficit cheese - a kaolin Angren field, dolomite Guzar field, vein of the quartz Zargara field are received pirokeram finegranular structures mainly piroksen of the composition with toughness on bendability 170-240MPa, alkali fastness 99,20-99,85%, acid-resistance 98,35-99,20%, torment 0,003-0,005 g/sm².

Degree of embed and economic effectivity: the developed of glasses and glass ceramics are approved in conditions of "Gazalkent oyna" and industrial enterprise "Sadikov A.S". Economic benefit from using of 31689960 soums to year.

Field of application: Technology.

Отпечатано в типографии ООО «Spectrum Scope» г.Ташкент, ул. Навои, 25

Подписано в печать 27.08.2010 г. Заказ № 168/10 Формат 60x84 1/16
Объём 1,0 п.л. Тираж 100 экз.